Anleitung

zur

Analyse organischer Körper.

Von

Dr. Justus Liebig,

ordentlichem Professor der Chemie an der Universität zu Giefsen, Ritter des Grofsherzogl. Hessischen Ludwigs-Ordens, Ehrenmitgliede der Royal-Society in Dublin, corresp. Mitgliede der Akademie der Wissenschaften in Berlin und St. Petersburg etc. etc. etc.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1837.

So ebe

Ha … uch

re … ten

In Verbindung mit mehren Gelehrten

herausgegeben

von

Dr. Justus Liebig und Dr. J. C. Poggendorff,

Professoren an den Universitäten in Giefsen und Berlin.

In fünf Bänden.

Dritte Lieferung,

die Artikel von »Ammoniakharz« bis »Aräometer« enthaltend.

Lex. 8°. mit 3 Kupfertafeln.

Pränumerations-Preis für die bis zur Ostermesse 1837 eingegangenen Bestellungen, 16 Ggr.

Subscriptions-Preis, welcher nur bis zur Vollendung des ersten Bandes besteht, 20 Ggr.

Braunschweig, den 1. September 1837.

Friedr. Vieweg & Sohn.

Anleitung

zur

Analyse organischer Körper.

Von

Dr. Justus Liebig,
ordentlichem Professor der Chemie an der Universität zu Giefsen,
Ritter des Grofsherzogl. Hessischen Ludwigs-Ordens, Ehrenmitgliede
der Royal-Society in Dublin, corresp. Mitgliede der Akademie der
Wissenschaften in Berlin und St. Petersburg etc. etc. etc.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1837

Vorrede.

Viele meiner Freunde, bekannt mit der Bearbeitung des Artikels »Organische Analyse« in dem Handwörterbuch der Chemie, ersuchten mich, zum speciellen Gebrauch für sich und ihre Eleven in den Laboratorien, um besondere Abdrücke desselben. Diese Wünsche häuften sich in dem Grade, dass ich den Herrn Verleger veranlasste, eine besondere Ausgabe desselben zu veranstalten, so dass sowohl die, welche das Wörterbuch besitzen, als auch andere, die sich lediglich mit dem allgemein gebräuchlichsten Verfahren der organischen Analyse bekannt machen wollen, Gelegenheit haben, sich in den Besitz desselben zu setzen.

Ich habe dem besondern Abdruck, um seinen Gebrauch noch nützlicher und bequemer zn machen, eine mit möglichster Genauigkeit berechnete Tafel beigefügt, wodurch alle nur vorkommenden Rechnungen auf die schnellste und leichteste Weise ausgeführt werden können.

Giefsen, im März 1837.

Dr. *Justus Liebig.*

Die Analyse organischer Substanzen hat den Zweck, die Elemente derselben ihrer Natur und Menge nach zu bestimmen; sie macht einen der wichtigsten Theile der analytischen Chemie aus. Der Weg, den man einschlug, um sich in früheren Zeiten eine Vorstellung über die chemische Zusammensetzung organischer Körper zu verschaffen, hat mit der jetzigen Analyse nicht die geringste Aehnlichkeit. Man unterwarf diese Körper der trocknen Destillation, und aus den Producten, die man erhielt, schloss man auf die Verschiedenheit in ihrer Zusammensetzung.

Erst seit den letzten 30 Jahren ist dieser Theil der Chemie nach wissenschaftlichen Grundsätzen vervollkommnet worden, und alle neueren Methoden weichen nur in der Ausführung dieser Grundsätze von einander ab.

Um die Verhältnisse der Bestandtheile in einer organischen Verbindung auszumitteln, scheint der einfachste Weg der zu seyn, dass man die Elemente einzeln zu erhalten sucht; es ist aber klar, dass, wenn uns, statt der einzelnen Elemente, Verbindungen derselben mit anderen von bekannter Zusammensetzung gegeben werden, dass sich daraus mit derselben Gewissheit ihre Menge bestimmen lässt.

Die meisten Pflanzensubstanzen enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff; ein kleinerer Theil enthält aufserdem noch Stickstoff. Von diesen 4 einfachen Substanzen lässt sich, aufser dem Stickstoff, kein einziger im Zustande der Reinheit aus den organischen Verbindungen darstellen; wenn aber aller Kohlenstoff in Kohlensäure, aller Wasserstoff in Wasser verwandelt wird, so lässt sich aus der Quantität der Kohlensäure und der

des Wassers die Menge des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mit der gröfsten Schärfe berechnen. Selbst in dem Falle, wenn die Elemente der organischen Substanzen rein abgeschieden und dargestellt werden könnten, würde man in der Analyse, der gröfseren Genauigkeit halber, der jetzt gebräuchlichen Methode den Vorzug einräumen müssen.

Das Mittel, welches angewendet wird, um zu einer genauen Kenntniss der Zusammensetzung einer organischen Verbindung zu gelangen, besteht also in der Verwandlung eines bekannten Gewichts derselben in Kohlensäure und Wasser, und die Vollkommenheit der Analyse hängt insofern lediglich von dem Apparate ab, als er erlauben muss, diese Producte ohne Verlust sammeln und ihr Gewicht bestimmen zu können. Bei Körpern, welche Stickstoff enthalten, wird dieser Bestandtheil im Zustande der Reinheit abgeschieden, und der Sauerstoff wird stets auf indirectem Wege ausgemittelt.

Gay-Lussac und Thénard, die ersten Begründer der organischen Analyse, wandten zur Verbrennung der organischen Körper das chlorsaure Kali an. Die Substanz wurde damit gemengt, in Kügelchen geformt und in kleineren Portionen in eine aufrecht stehende glühende Glasröhre getragen. Die Gase, welche sich durchs Verbrennen entwickelten, wurden durch eine Seitenröhre unter einer Glocke über Quecksilber aufgefangen.

Alles Gas wurde genau gemessen, und nach der Correction des Barometer- und Thermometerstandes mit Aetzkali in Berührung gebracht. Nach der Absorption der Kohlensäure blieb entweder reines Sauerstoffgas oder ein Gemenge desselben mit Stickgas zurück. Die relative Menge des letzteren wurde durch das Eudiometer ausgemittelt. Mit der Kenntniss der Gewichte der Substanz, des chlorsauren Kali's, der Menge der gebildeten Kohlensäure und des zurückbleibenden unveränderten Sauerstoffgases hatte man alle Data, um die Zusammensetzung des Körpers zu berechnen. Was von dem Sauerstoff des chlorsauren Kali's in den Gasen fehlte, musste mit dem Wasserstoff des Körpers Wasser gebildet haben.

Der Apparat von Gay-Lussac und Thénard hatte keinen andern Fehler, als dass er die Genauigkeit der Resultate zu sehr von der Geschicklichkeit des Experimentators abhängig machte. Die Analyse stickstoffhaltiger Körper mit Hülfe des chlorsauren Kali's wurde, der Bildung von salpetriger Säure wegen, wenig genau, und es war unmöglich, damit einen flüssigen oder einen flüchtigen Körper zu analysiren.

Berzelius bemühte sich mit Erfolg, durch Anwendung horizontal liegender Verbrennungsröhren und durch Aufsammlung des gebildeten Wassers, diese Methode bequemer für die Ausführung und unabhängiger von den vielen Rechnungen zu machen. Er wandte das chlorsaure Kali gemengt mit einer großen Menge Kochsalz an, wodurch die Verbrennung verlangsamt und zu gleicher Zeit der Vortheil erreicht wurde, dass die ganze Menge des zu verbrennenden Körpers gleich anfangs in die Verbrennungsröhre eingefüllt werden konnte.

Diese Apparate, welche nur für eine gewisse und sehr kleine Reihe von Körpern anwendbar waren, erhielten durch die Anwendung des Kupferoxyds, anstatt des chlorsauren Kali's, welche Gay-Lussac zuerst vorschlug und bei der Verbrennung der Harnsäure anwandte, eine große und sehr wesentliche Vebesserung. Bis jetzt sind seine Vorzüge vor dem chlorsaurem Kali so anerkannt, dass die Anwendung des Letzteren gänzlich außer Gebrauch gekommen ist. Neben dem Kupferoxyd wendet man ferner zur Verbrennung mancher sehr kohlenreicher Materien das chromsaure Bleioxyd an.

Saussure und Prout haben Beide zur Analyse organischer Körper Apparate beschrieben, welche von dem ursprünglichen von Gay-Lussac und Thénard nur in der Form und in der Substitution des Sauerstoffgases und Kupferoxydes, anstatt des chlorsauren Kali's, abweichen.

Der Apparat von Prout ist so eingerichtet, dass man die zu analysirende Substanz entweder für sich oder gemengt in einem gemessenen Volum Sauerstoff verbrennt und das Volumen dieses Gases nach der Verbrennung mit dem ursprünglichen vergleicht; er stützt sich auf die Erfahrung, dass, wenn Koh-

lenstoff in Sauerstoffgas verbrannt wird, die gebildete Kohlensäure genau den Raum des verzehrten Sauerstoffgases einnimmt, und mithin sein Volum nicht ändert; dass, wenn Wasserstoff sich mit Sauerstoff vereinigt, für jedes Volum Wasserstoff ½ Volum Sauerstoff bei der Verdichtung des gebildeten Wassers verschwindet.

Wenn mithin der zu verbrennende Körper aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, so können nur drei Fälle stattfinden. Entweder das ursprüngliche Volum des Sauerstoffs bleibt nach der Verbrennung ungeändert, und in diesem enthielt der verbrannte Körper Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss, wo sie Wasser bilden, oder das Volum des Sauerstoffs nimmt ab, oder es vergröſsert sich; in den beiden letzteren Fällen war entweder in der Substanz mehr Wasserstoff, und mithin weniger Sauerstoff, enthalten, als nöthig gewesen wäre, um damit Wasser zu bilden, oder es war weniger Wasserstoff, und mithin mehr Sauerstoff, vorhanden. Die Quantität, um welche das ursprüngliche Volum des Sauerstoffgases ab- oder zugenommen hatte, konnte genau gemessen werden, und mit dem Volum der erzeugten Kohlensäure war es leicht, die Zusammensetzung der Substanz in Zahlen auszudrücken.

Für stickstoffhaltige Substanzen und für die Analyse einer Menge anderer Körper war dieser Apparat aber nicht anwendbar. Nach einem ähnlichen Princip ist neuerdings ein Apparat von Brunner construirt worden. Alle diese Apparate sind ausschlieſslich nur von ihren Erfindern in Anwendung gekommen, und da sie keine Vorzüge vor den allgemein gebräuchlichen gewähren, so würde es überflüssig seyn, sie hier ausführlich zu beschreiben.

Allgemeines Verfahren.

Wir wollen in dem Folgenden die Apparate und Verfahrungsweisen beschreiben, welche in dem gegenwärtigen Augenblicke von der Mehrzahl der Chemiker zur organischen Analyse angewendet werden. Es ist hier der Ort, einige allgemeine Be-

merkungen über die Operationen bei der organischen Analyse vorauszuschicken.

Man wird bemerken, dass alle Apparate, welche zu diesem Zwecke angewendet werden, sehr einfach sind und zu ihrer Handhabung keine besondere Geschicklichkeit voraussetzen; die Haupterfordernisse zur Ausführung einer guten Analyse sind: die gröſste Genauigkeit im Abwägen der Apparate, und die strengste Gewissenhaftigkeit in der Ausführung aller Vorbereitungsarbeiten. Man schmeichle sich nicht, zu einem genauen Resultate zu gelangen, wenn irgend etwas versäumt worden ist, was es sichern kann; alle sonst auf die Arbeit verwandte Mühe und Zeit sind verloren, wenn man eine der angegebenen Vorsichtsmaſsregeln auszuführen unterlässt.

Es ist klar, dass man einen vorgesetzten Zweck auf verschiedenen Wegen erreichen kann, und dass die Mittel, welche in dem Folgenden angegeben werden, einer Vervollkommnung wohl fähig sind; allein alle sogenannten Verbesserungen und Vervollkommnungen, welche bis jetzt vorgeschlagen wurden, beweisen nur die Unbekanntschaft mit dem allgemeinsten Princip von dem, was man eine Methode nennt.

Jeder Chemiker wird, wenn er sich einige Erfahrung in der organischen Analyse verschafft hat, die beschriebenen Apparate in besonderen Fällen nach seiner Einsicht verändern und sie seinem Zwecke anpassen können; aber man geht zu weit, wenn man diese Abweichung in einem speciellen Falle als eine Verbesserung des Ganges in Allgemeinen ansehen und empfehlen würde.

In der Natur des menschlichen Geistes liegt an und für sich das Streben nach Vervollkommnung; daher die Bemühungen, das Vorhandene zu verbessern und neue Wege zu finden, ein vorgesetztes Ziel zu erreichen. Man begeht hier meistens einen ganz allgemeinen Fehler, nämlich man versäumt, die Brauchbarkeit der bekannten Mittel auf die Probe zu stellen oder sich damit bekannt zu machen; man weicht von vorn herein von dem gewöhnlichen Wege ab, und wenn die Bemühungen mit Erfolg gekrönt sind, so übersieht die Befriedigung des Er-

findungsgeistes die Umwege und die Schwierigkeiten, welche zu überwinden waren, und denen man auf dem gebahnten Wege nicht begegnet wäre.

Wir halten uns in dem Folgenden an die Regel von Berzelius, dem erfahrensten Chemiker unserer und wahrscheinlich aller Zeiten, und wir ziehen unter zwei gleich guten Verfahrungsweisen die einfache der complicirten vor.

Die erste Aufgabe, welche man bei der Ausführung der organischen Analyse zu lösen hat, ist, dass man sich die zu analysirende Substanz in dem höchsten Grade der Reinheit zu verschaffen sucht; kein Mittel darf vernachlässigt werden, um sich über die Abwesenheit fremder Stoffe zu vergewissern.

Vorausgesetzt, dass die Materie rein sey, hat man, als eine Quelle der Unsicherheit in den Resultaten der Analyse und der Ursache der Differenzen mehrerer Operationen, die Schwierigkeit zu beachten, das Gewicht des zu analysirenden Körpers mit Genauigkeit zu bestimmen. Alle organischen Substanzen ziehen mit grofser Begierde Wasser aus der Luft an, und ihr Gewicht wird hierdurch vermehrt; sie müssen von aller hygroskopischen Feuchtigkeit befreit und auf eine Art gewogen werden, dass eine Anziehung von Feuchtigkeit in der Zeit, wo sie auf der Wage liegen, nicht leicht möglich ist.

Wenn man erwägt, dass ein Wassergehalt von 5 — 6 Milligrammen gleichbedeutend ist einem Verlust von 10 — 12 Milligrammen Kohlensäure, so wird man sicher auf eine richtige Gewichtsbestimmung der Substanz alle Aufmerksamkeit verwenden.

Man kann diesen Zweck auf verschiedene Weise erreichen. Der folgende Apparat gewährt in dieser Hinsicht vollkommene Sicherheit; er besteht in der Röhre *A* Fig. 1, Taf. I.; der untere weitere Theil hat etwa ½ Zoll im Durchmesser; die Röhren *a* und *b* sind Barometerröhren, die eine von 2, die andere von 3 Linien im Durchmesser. Durch die weite Röhre *b* schüttet man die Substanz hinein, man verbindet diese vermittelst eines Korkstöpsels mit der Chlorcalciumröhre *c*, und die Seitenröhre *a* mit der Röhre *d* Fig. 2. Die Röhre *e* ist ein ge-

wöhnlicher Heber. Die Röhre *d* ist etwa einen Zoll kürzer, als das äufsere Rohr α des Hebers.

Man weifs, dass bei dieser Einrichtung ein vollkommen gleichförmiger Ausfluss des Wassers hervorgebracht wird, und da die Luft, welche das ausfliefsende Wasser ersetzt, aus der Oeffnung der Röhre *d* in die Flasche tritt, so sieht man sogleich, ob alle Verbindungen vollkommen schliefsen.

Die dreihalsige Flasche ist mit Wasser gefüllt; man sieht leicht, dass, wenn das Wasser zum Ausfliefsen gebracht worden, ein beständiger Strom von trockner Luft alle Feuchtigkeit aus der Substanz vollkommen entfernt.

Der horizontale Theil der Trockenröhre sitzt in einem Sandbade, Wasserbade, Chlorcalciumbade etc., je nach der Temperatur, welcher man die Materie aussetzen will. Will man den Wassergehalt bestimmen, so wird der Apparat *A* zuerst leer, sodann mit der Substanz gewogen; er wird sodann in das Wasserbad, Chlorcalciumbad etc. gesetzt, und man lässt so lange Luft hindurchgehen, als sich noch Wasser in der Röhre *d* verdichtet. Indem man nun von Zeit zu Zeit den Apparat *A* auf die Wage bringt, sieht man, ob sich sein Gewicht noch vermindert; sobald sein Gewicht sich nicht mehr ändert, schüttet man eine kleine Quantität der Materie aus dem Apparate *A* in eine lange, vollkommen trockne Probirröhre, Fig. 3, und setzt diese vermittelst einer Spirituslampe oder in einem Sandbade einer höheren Temperatur aus, natürlich nur einem solchen Hitzegrade, bei welchem sie noch keine Zersetzung erfährt. Bemerkt man in diesem Falle in der Probirröhre nicht den mindesten Beschlag von Wasser, so ist man der völligen Trockenheit der Substanz gewiss; im entgegengesetzten Falle muss das gewöhnliche Wasserbad mit einer Kochsalzlösung oder Chlorcalciumlösung vertauscht, und mit dieser Procedur fortgefahren werden.

Mitscherlich wendet zum Austrocknen der organischen Materien einen ähnlichen Apparat an. Er unterscheidet sich von dem beschriebenen nur darin, dass er die Röhre *a* Fig. 1 mit einer Handluftpumpe in Verbindung setzt, durch welche er

fortdauernd Luft durch den Apparat hindurchzieht, bis die Substanz trocken ist. Es ist nun äufserst ermüdend, 4 bis 6 Stunden lang unausgesetzt die Luftpumpe in Bewegung zu erhalten, und man wird wahrscheinlich zu dieser Einrichtung nur dann seine Zuflucht nehmen, wenn man keine dreihalsige Flasche zu seiner Verfügung hat.

Statt der Glasflasche wendet man noch bequemer den Fig. 4 gezeichneten Apparat von Blech an; er fasst etwa 40 Pfund Wasser. Der Trichter *a* dient zum Nachfüllen des ausgeflossenen Wassers. Die mittlere Oeffnung *b* ist mit einem Korkstöpsel verschlossen: sie dient dazu, um der Luft bei dem Nachfüllen des Wassers Ausgang zu verschaffen. Den Ausfluss des Wassers regulirt man durch die Stellung des Hahns.

Substanzen, welche das Wasser mit äufserster Hartnäckigkeit zurückhalten, trocknet man im luftleeren Raume, unterstützt durch eine steigende Temperatur. Fig. 5 zeigt diese Einrichtung. *A* ist eine kleine Handluftpumpe, *B* ein Chlorcalciumrohr, *C* eine cylindrische, starke Röhre, welche die auszutrocknende Substanz enthält; man setzt diese in ein eisernes oder kupfernes Gefäfs mit einer concentrirten Auflösung von Chlorzink, erhitzt es darin bis nahe an die Temperatur, bei welcher die Materie zersetzt wird. Nachdem man die feuchte Luft durch die Luftpumpe entfernt hat, lässt man von Zeit zu Zeit durch Oeffnung des Hahns *a* wieder Luft in den Apparat hinein; diese wird bei ihrem Durchzuge durch das Chlorcalciumrohr jedesmal von aller hygroskopischen Feuchtigkeit befreit, und in ganz kurzer Zeit, meistens in einigen Minuten, erreicht man mit Hülfe dieser Einrichtung die völlige Entfernung alles hygroskopischen oder gebundenen Wassers.

Wenn die Substanz trocken ist, so muss eine gewisse Quantität davon zur Analyse abgewogen werden. Am besten geschieht dies in einer offnen kleinen cylindrischen, engen Röhre; sie ist Fig. 6 in natürlicher Gröfse abgebildet. Man kann diese Röhre horizontal auf die Wage legen, oder in ein konisch zusammengerolltes Röhrchen von Blech stellen, dessen weite Oeffnung auf die Wagschale gestellt wird; auch ist ein Fufs von

Blech Fig. 6, Taf. II., sehr bequem. Man nimmt ihr Gewicht, bringt eine gewisse Quantität der Substanz hinein und wiegt wieder; die Gewichtszunahme drückt das Gewicht der Substanz aus.

Man kann auch die Röhre der Substanz mit auf der Wage tariren, die Röhre nachher entleeren und sie darauf mit dem, was hängen geblieben ist, zurückwiegen; man legt sie auf die Wage und bringt so viel Gewicht hinzu, bis das Gleichgewicht wieder hervorgebracht ist.

Man muss im Allgemeinen alles Wiegen in einem Uhrglase oder in einem offenen weiten Gefäfse vermeiden. Während der kurzen Zeit, wo die Röhre mit der Substanz auf der Wage liegt, kann, ihrer Form halber, kein bemerklicher Luftwechsel stattfinden, und auch bei sehr hygroskopischen Substanzen ändert sich in dieser einfachen Vorrichtung während einer halben Stunde ihr Gewicht nicht.

Man hat nun jetzt ein bestimmtes Gewicht der Substanz; um den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt derselben auszumitteln, muss man den Kohlenstoff in Kohlensäure, den Wasserstoff in Wasser verwandeln. Das Gewicht Beider muss bestimmt werden.

Im Allgemeinen wird die Substanz, wenn sie trocken und pulverförmig ist, mit Kupferoxyd gemengt; die Mischung wird in einer Glasröhre mit glühenden Kohlen umgeben. Die Verbrennungsröhre ist 15 — 18 Zoll lang, hat 4 — 5 Linien im Durchmesser, der hintere verschlossene Theil ist in eine Spitze ausgezogen, welche nach aufwärts gerichtet und verschlossen ist.

Bei der Mengung der Substanz mit Kupferoxyd ziehen Beide aus der Luft Wasser an; dieses Wasser würde das Gewicht des durch die Verbrennung gebildeten vermehren; es muss aufs Sorgfältigste und Genaueste vor der Verbrennung wieder entfernt werden.

Dies geschieht am einfachsten durch die Vorrichtung, welche so eben beschrieben worden ist, um das Wasser aus der Substanz bei einer höheren Temperatur, unterstützt durch einen-

verminderten Luftdruck, zu entfernen. Fig. 7 zeigt diese Vorrichtung. *A* ist die Luftpumpe, *B* das Chlorcalciumrohr, *C* die mit der Mischung gefüllte Verbrennungsröhre; sie liegt in einem Bett von Holz *D* und wird mit 120° heifsem Sande umgeben. Vor dem Auspumpen der Luft wird die Röhre mit der Mischung flach auf einen Tisch mehrmals aufgeklopft, so dass sich über der Mischung ein sichtbarer leerer Raum bildet; wird es versäumt, der Luft bei dem Auspumpen Raum zum Entweichen zu geben, so begiebt sich die Mischung, sobald die Luftpumpe in Bewegung gesetzt wird, in die Chlorcalciumröhre. Indem man nun in der Verbrennungsröhre einen luftleeren Raum hervorbringt, und von Zeit zu Zeit wieder durch Oeffnen des Hahns *a* trockne Luft einströmen lässt, ist nach 10 — 12maligem Auspumpen an der Stelle *b* der Chlorcalciumröhre kein Anflug von Feuchtigkeit mehr zu bemerken, selbst wenn diese Stelle durch Umgeben mit Baumwolle, auf welche man etwas Aether schüttet, stark abgekühlt wird, und die Mischung ist als trocken zu betrachten.

Die Mischung der Substanz mit reinem Kupferoxyd geschieht in einem reinen und warmen Porzellanmörser; je sorgfältiger die Substanz vertheilt und mit dem Kupferoxyd gemengt wird, desto leichter, vollkommener und schneller geht ihre Verbrennung von Statten.

Mitscherlich lässt die Verbrennungsröhre an der Spitze offen, füllt sie zu ³/₄ ihrer Länge mit Kupferoxyd, verbindet die offene Spitze oder die weite Oeffnung mit einem Chlorcalciumrohre, mit deren anderem Ende ein Blasbalg verbunden ist, erhitzt das Kupferoxyd bis zum schwachen Glühen, und treibt nun vermittelst des Blasbalges trockne Luft über das heifse Oxyd; die Spitze wird nun zugeschmolzen, er tarirt alsdann die mit Kupferoxyd gefüllte Verbrennungsröhre, und schüttet die trockne Substanz hinein. Die Gewichtszunahme giebt ihre Quantität.

Er mischt sie nun auf folgende Weise mit dem Kupferoxyd: er biegt einen Kupferdraht an dem einen Ende in die Form eines Korkziehers, schraubt diesen Theil bis zur halben

Oxydschicht in die Röhre, und führt ihn auf und nieder, bis man die Mischung für innig genug hält.

Diese Verfahrungsart ist unbequemer und umständlicher, als die beschriebene. Indem sich ferner bei einer Belastung der Wage von 120 bis 140 Grammen durch die Verbrennungsröhre das Gewicht der Substanz nicht bis zu $1/2$ Milligramm genau bestimmen lässt, ist sie unsicher. Eine vollkommene Mischung lässt sich ferner mit einem Korkzieher nicht bewerkstelligen. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man etwas Stärke mit Kupferoxyd nach dieser Methode recht innig mischt, und die Mischung nachher in einem reinen Mörser mit der Pistille platt drückt; man erkennt alsdann an einer Menge runder, weifser Stellen die ungemischte oder zusammengeballte Stärke, deren innerer Theil nur verkohlen, aber nicht verbrennen kann. Berzelius empfiehlt die beschriebene Trocknungsmethode für den Fall, wo man keine Luftpumpe zu seiner Verfügung hat; es ist aber alsdann besser, sich mit der organischen Analyse überhaupt nicht zu beschäftigen.

Das durch die Verbrennung gebildete Wasser wird in der Röhre Fig. 8 aufgefangen; sie ist mit geschmolzenem Chlorcalcium, in der Kugel mit groben Stücken, in der langen Röhre mit grobem Pulver angefüllt; vor die beiden Oeffnungen dieser Röhre bei *a* u. *b* wird etwas Baumwolle eingelegt, um das Herausfallen kleiner Stückchen Chlorcalciums zu verhindern. Die Röhre *b* wird vermittelst eines Korkes genau eingepasst, der Kork am Rande des Glases scharf abgeschnitten und mit geschmolzenem Siegellack überzogen, um alles Anhängen von Staub zu vermeiden. Das Gewicht der Röhre ist bekannt, ihre Gewichtszunahme nach der Verbrennung giebt die Menge des gebildeten Wassers.

Die Chlorcalciumröhre wird vermittelst eines Korkstöpsels mit der Verbrennungsröhre in Verbindung gebracht, wie Fig. 9 zeigt. Der Korkstöpsel wird mit einer feinen Feile oder mit Mohr's Korkbohrer (siehe Korkbohrer) durchstofsen und die Oeffnung durch Nachfeilen passend gemacht, vermittelst eines sehr scharfen Messers wird er für die Oeffnung der Ver-

brennungsröhre zugerichtet; man giebt ihm am besten eine cylindrische oder eine etwas konische Form, dies richtet sich nach der Oeffnung der Röhre. Das Durchstofsen eines Korks vermittelst eines glühenden Drahts muss man vermeiden, indem meistens hierdurch der Kork Fehler, kleine Sprünge, bekommt und aufgetrieben wird.

Einige Chemiker geben, nach dem Verfahren von Berzelius, der Chlorcalciumröhre die Form Fig. 10. Sie ziehen die Verbrennungsröhre *a* in eine Spitze aus, welche sie in die Chlorcalciumröhre *b* hineingehen lassen; die Verbindung beider bewirken sie durch eine Kautschuckröhre, welche auf beiden Seiten festgebunden wird. Nach der Verbrennung wird die Spitze der Verbrennungsröhre bei *c* abgeschnitten, das Kautschuckröhrchen, ohne die Spitze aus der Chlorcalciumröhre herauszuziehen, entfernt, das Chlorcalciumrohr mit der Spitze gewogen, die Spitze hernach herausgenommen, ausgeglüht und wieder gewogen; nachdem man nun das Gewicht der Spitze abgezogen hat von dem ersteren Gewicht, erhält man das Gewicht der Chlorcalciumröhre mit der durch die Aufnahme des gebildeten Wassers hervorgebrachten Gewichtszunahme.

Die durch die Verbrennung gebildete Kohlensäure wird in dem Apparate Fig. 11 aufgefangen; er wird mit Kalilauge angefüllt, und zwar so, dass in jeder Kugel noch eine kleine Luftblase bleibt. Dieser Apparat besteht in einer Glasröhre, in welcher 5 Kugeln ausgeblasen sind; er wird auf folgende Weise verfertigt: An eine 4 Linien weite, etwas starke Glasröhre von 3 Zoll Länge, *a* Fig. 12, schweifst man zwei, 2 Linien weite, Barometerröhren *b b* an, schmilzt die Oeffnung der einen zu oder verstopft sie mit etwas geschmolzenem Siegellack, erweicht nun das eine Ende der dicken Glasröhre *a*, und bläst diesen Theil zu einer Kugel auf; man verfährt auf dieselbe Weise mit dem Ende der entgegengesetzten Seite, wie dies an Nro. 2 zu sehen ist; nachdem dies geschehen, wird der mittlere Theil sehr heifs gemacht und zu einer etwas gröfseren Kugel aufgeblasen, wodurch das Ganze die Gestalt von Nro. 3 erhält. Nach der Hand löthet man an eine ähnliche enge Ba-

rometerröhre ein etwa zolllanges Stück α einer der Röhre *a* entsprechenden Glasröhre, zieht die eine Oeffnung zu einer Spitze aus, schneidet die Spitze bei *d* ab, und schweifst diese Oeffnung mit der Röhre *b* zusammen (Nro. 5); die letztere schneidet man vorher zu einer Länge von 2 Zoll ab. Nachdem dies geschehen ist, wird das Stück α zu einer Kugel aufgeblasen (Nro. 6). Auf die nämliche Art verfährt man mit dem entgegengesetzten Ende.

Die eine Kugel kann etwas kleiner seyn, als die andere: jedenfalls muss die eine so weit seyn, dass sie etwas mehr Flüssigkeit fassen kann, wie die mittlere Kugel. Man erhitzt nun über einer Spirituslampe die Stellen $\beta\beta$ scharf an der Kugel (Nro. 7), und biegt die beiden Seitenröhren in einem Winkel von 45° (s. Fig. 13, *A.*); über den Kugeln *m* und *n* bei α erhalten diese Röhren eine zweite Biegung (s. Fig. 13, *B.*). Man hat hierbei Folgendes zu beachten: Es ist zweckmäfsig, die Röhre *o*, welche die weitere Kugel *m* trägt, so zu biegen, dass ihr horizontaler Theil, mit der Chlorcalciumröhre verbunden, dem Operateur zur Linken ist. Nachdem man die Röhren *o* und *p* bei α (Fig. 13, *B.*) erhitzt hat, biegt man sie gleichzeitig so, dass beide über einander greifen. Wenn man sich genau an die Fig. 13, *A.* und *B.* hält, kann man die beste Disposition nicht verfehlen. Die scharfen Ränder der Röhren *o* und *p* werden an der Lampe glatt geschmolzen.

Um diesen Apparat mit Kalilauge zu füllen, verbindet man das eine Ende mit der Röhre *b* Fig. 14 vermittelst eines Korkstöpsels, taucht die Oeffnung des Kaliapparates in ein passendes Gefäfs mit Kalilauge, und zieht nun mit dem Munde die Flüssigkeit hinein. Nachdem dies geschehen ist, wird das inwendig feuchte Stück der Röhre *o* mit zusammengedrehtem Löschpapier vollkommen ausgetrocknet; der reine und trockne Apparat wird gewogen und mit der Chlorcalciumröhre vermittelst einer Kautschuckröhre verbunden.

Der Kaliapparat, mit der Lauge gefüllt, wiegt 50 bis 60 Grm. Bei einer Concentration von 1,25 bis 1,27 schäumt die Lauge nicht, und ihre Absorptionsfähigkeit ist alsdann am

stärksten. Natronlauge schäumt wie Seifenwasser, und muss vermieden werden.

Die Kautschuckröhren schneidet man sich aus dünnen Blättern Kautschuck; man legt ein Stückchen von $1\frac{1}{2}$ Zoll Länge so zusammen, dass dadurch eine Röhre gebildet werden kann von der Weite der Barometerröhren, welche mit einander verbunden werden sollen. Durch einen einzigen Schnitt mit einer vollkommen reinen Scheere schneidet man der Länge nach etwa eine halbe Linie davon ab, und erhält auf diese Weise zwei gleiche Schnittränder, welche mit dem Nagel der beiden Daumen zusammengedrückt werden; zuletzt wird das fertige Röhrchen mehrmals stark auseinandergezogen. Wenn man die frischen Schnittflächen mit dem Finger berührt, so haften sie an dieser Stelle nicht mehr. Es ist gut, das Stück Kautschuck vor dem Zusammenlegen inwendig etwas zu befeuchten, damit die Wände der Röhre nicht zusammenkleben. Das Festbinden der Kautschuckröhre geschieht mit starken gedrehten Seidenschnüren, deren Enden man, um das Ausgleiten zu verhüten, mit Knoten versieht.

Der Ofen, in welchem die Verbrennung der Substanz vorgenommen wird, ist Fig. 15 abgebildet; er ist von Eisenblech, 22 — 24 Zoll lang, 3 Zoll hoch; der Boden ist 3 Zoll breit und mit Einschnitten in Gestalt eines Rostes versehen, die einen halben Zoll von einander liegen; die Wände erweitern sich nach oben, ihre Entfernung *a b* kann $4\frac{1}{2}$ Zoll betragen; er ruht auf einem Ziegelstein *e* Fig. 18, und zwar so, dass die beiden vorderen Oeffnungen des Rostes offen, alle anderen hingegen durch den Ziegelstein verschlossen sind. Der ganzen Länge nach sind in dem Ofen Träger *D* von starkem Eisenblech angebracht; sie haben die Form Fig. 16, *C;* sie sind gleich hoch und correspondiren genau mit der runden Oeffnung der vorderen Wand *A* Fig. 16 des Ofens; sie sind bestimmt, die Verbrennungsröhre zu tragen.

Hat man die Absicht, stärkeres Feuer zu geben, d. h. den Zug zu vermehren, so wird der Ofen etwas auf die Seite geneigt und ein plattes Ziegelstück an zwei Stellen untergeschoben.

Specielles Verfahren.

Die Verbrennungsröhre wird nöthigenfalls mit Wasser ausgewaschen und mit Papier, womit man einen Glasstab umwickelt hat, ausgetrocknet; nach dem Ausziehen und Zuschmelzen der Spitze wird sie sehr heiſs gemacht, und eine lange engere Röhre bis auf das verschlossene Ende eingesteckt. Indem man nun mit dem Munde die Luft aus der engeren Röhre herauszieht, wird mit derselben der letzte Rest von Feuchtigkeit hinweggenommen. Die trockne Röhre wird mit etwas heiſsem Kupferoxyd zuletzt noch ausgespült, und dieses auf die Seite gethan. Damit man ein bestimmtes Maaſs für die Quantität hat, welche man mit der Substanz mischen will, füllt man jetzt die Röhre zu $^3/_4$ ihrer Länge mit reinem Kupferoxyd aus dem Tiegel an, in dem es frisch geglüht wurde, wobei man vermeiden muss, es mit irgend einer fremden Materie in Berührung zu bringen; dieses Kupferoxyd ist bestimmt, mit der zu verbrennenden Substanz gemischt zu werden.

Die Mischung fester Materien muss jederzeit in einem heiſsen, tiefen Porzellanmörser mit glattem, jedoch mattem Boden bewerkstelligt werden; der Mörser wird vorher mit reinem Kupferoxyd ausgerieben und dieses auf die Seite gethan; man schüttet die abgewogene Substanz in den Porzellanmörser und spült nun das Röhrchen, worin sie gewogen wurde, mit Kupferoxyd sorgfältig nach; man vertheilt zuerst die Substanz mit wenig Kupferoxyd, mischt so innig als möglich und setzt nach und nach die ganze Quantität Kupferoxyd zu, welche man in die Verbrennungsröhre eingefüllt hatte.

Das Mischen muss mit der geringsten Anstrengung bewerkstelligt werden können; die Substanz und das Kupferoxyd müssen deshalb, die erstere vor dem Wiegen, das letztere vor dem zweiten schwächeren Ausglühen, in ein feines Pulver verwandelt werden. Enthält das Kupferoxyd harte Körner, so lässt sich die Mischung nicht innig machen; es geschieht dann häufig,

dass die Pistille von denselben abspringt, wodurch Theile der Mischung aus dem Mörser herausgeschleudert werden. Wenn man bei der Mischung den Mörser auf einen Bogen von glattem weifsen Papier stellt, so kann man leicht sehen, ob man etwas von der Mischung verloren hat oder nicht.

Die Mischung wird aus dem Mörser in die Verbrennungsröhre gefüllt, mit der Vorsicht, dass man zuerst etwa einen halben Zoll reines Kupferoxyd auf den Boden derselben bringt; der Mörser wird mit reinem Kupferoxyd nachgerieben und ausgespült, und aufser diesem wird die Röhre bis 1 Zoll von der Mündung mit reinem Kupferoxyd aufgefüllt. Bei Fig. 17 sind die Längen der verschiedenen Lagen von reinem Kupferoxyd, Mischung, Nachspülung und wieder reinem Oxyd durch die entgegengesetzte Richtung der Striche ungefähr angedeutet.

Der Korkstöpsel, welcher die Verbrennungsröhre mit der Chlorcalciumröhre verbindet, wird mit einem leichten Hammer weich geklopft, wodurch er äufserst elastisch wird; nachdem das Loch hindurchgebohrt und er vollkommen zugerichtet ist, setzt man ihn in einem bedeckten Tiegel in heifsem Sande einer ziemlich hohen Temperatur aus, um alle hygroskopische Feuchtigkeit daraus zu entfernen; er muss mit einiger Mühe in die Oeffnung der Verbrennungsröhre passen, und seine weiche Beschaffenheit erlaubt die Anwendung einer gewissen Gewalt, ohne den Apparat selbst der Gefahr des Zerbrechens auszusetzen.

Die Verbrennungsröhre und Chlorcalciumröhre müssen genau horizontal oder etwas gegen den Kaliapparat geneigt gelegt werden, damit das in dem engeren Theile der letzteren sich sammelnde Wasser von selbst hineinfliefst; man legt zu diesem Zweck den hinteren Theil des Ofens etwas höher, als den vorderen. Fig. 18 zeigt die zur Verbrennung hergerichteten und zusammengefügten Theile der Vorrichtung. *a* ist die Verbrennungsröhre, *b* die Chlorcalciumröhre, *c* das Kautschuckröhrchen, *m* die gröfsere Kugel des Kaliapparates, welcher in Verbindung steht mit der Chlorcalciumröhre, *e* ist ein Ziegelstein, *f* ein daruntergeschobenes Stück Eisen, um dem Ofen eine nach dem Kaliapparate geneigte Lage zu geben.

Die Verbrennungsröhre wird, ehe sie mit der Chlorcalciumröhre verbunden wird, mehrmals flach auf einen ebenen Tisch stark aufgeklopft man hat mit Vorsicht darauf zu achten, dass über dem Kupferoxyd ein Luftraum vorhanden ist, welcher den gasförmigen Producten einen Ausgang gestattet; es geschieht sonst häufig, dass das Kupferoxyd hervorgeschleudert wird, oder dass sich die Röhre am hinteren Theil verstopft. Zahllose Erfahrungen haben bewiesen, dass bei dieser Disposition die Verbrennung nicht minder vollkommen ist, selbst wenn die Substanzen noch so reich an Kohlenstoff sind.

Mitscherlich dreht einen schraubenförmig gewundenen Kupferdraht durch die ganze Länge der Mischung und lässt ihn während der Operation in der Röhre; er hat den Zweck, den Zusammenhang derselben zu unterbrechen; man kann sich aber nicht auf seinen Dienst verlassen. Wir wiederholen es, nur bei der beschriebenen Einrichtung ist man sicher, dass die Analyse unter allen Umständen gelingt.

Der vordere Theil der Verbrennungsröhre enthält reines Kupferoxyd; dieses muss zuerst in starkes Glühen gebracht werden, ehe man den Theil, welcher die Mischung enthält, mit Kohlen umgiebt.

Ehe man aber überhaupt die Verbrennung beginnt, ist es vor allen Dingen nöthig, dass man sich versichert, ob alle Verbindungen luftdicht schliefsen.

Um dies zu erfahren, zieht man vermittelst der Saugröhre Fig. 19 mit dem Munde eine kleine Quantität Luft aus dem zusammengefügten Apparate heraus; eine natürliche Folge davon ist, dass bei dem Aufhören des Ziehens eine gewisse Quantität Kalilauge in die Schenkelröhre der Kugel *m* tritt. Der Stand der Flüssigkeit ist demnach darin etwa um 1½ Zoll höher, als in dem entgegengesetzten Schenkel, wie dieses deutlich an Fig. 11, *B* beobachtet werden kann, wo α und β den Stand der Kalilauge bezeichnen. Bleibt dieser Stand nicht eine Zeitlang unverändert, sinkt also die Kalilauge in den mittleren Theil Fig. 11, *A* hinab, so dringt entweder durch das Kautschuckröhrchen *c* oder durch den Korkstöpsel Luft in den Apparat

hinein; sie müssen in diesem Falle mit besseren vertauscht werden.

Man umgiebt nun den vorderen Theil der Verbrennungsröhre mit glühenden Kohlen; man hat, wenn die Röhre nicht feucht ist oder Knoten enthält, nie ein Zerspringen derselben zu befürchten. Ist das Kupferoxyd nicht ganz trocken, so sieht man sogleich bei der ersten Einwirkung der Wärme einen mehr oder minder bemerkbaren Beschlag an dem vorderen leeren Ende der Röhre *a*, welcher einen Zoll lang aus dem Ofen hervorragt; in diesem Falle kann man darauf rechnen, dass die Wasserstoffbestimmung etwas zn hoch ausfallen wird. Um das Herabfallen der Kohlen zu vermeiden und um die übrigen Theile der Röhre vor der Einwirkung des Feuers zu schützen, dient der doppelte Schirm Fig. 18, *g*; er wird aus starkem Eisenblech nach der Oeffnung des Ofens ausgeschnitten, und man giebt ihm die Form Fig. 20.

Man stellt den Schirm hinter dem vorderen Theile der Verbrennungsröhre, der reines Kupferoxyd enthält, auf, und nachdem dieser Theil der Röhre rothglühend ist, wird er um ½ bis 1 Zoll nach dem hinteren Theile zurückgerückt, und dieser Theil mit Feuer umgeben; wie weit man ihn jedesmal zurückrücken muss, richtet sich nach der Schnelligkeit der Gasentwicklung. Jedesmal müssen so viel glühende Kohlen auf einmal angelegt werden, dass die Röhre, ganz davon umgeben, schnell glühend werden muss. Auch wenn die Gasentwicklung anfänglich stärker ist, als man sie zu haben wünscht, darf man die einmal angelegten Kohlen nicht wieder entfernen; sie wird durch die Wegnahme derselben nur in seltenen Fällen verlangsamt, aber die Verbrennung kann dadurch unvollkommen gemacht werden; man muss die Gasentwicklung durch Erhitzen von kürzeren Stellen der Röhre zu reguliren suchen.

Der vordere, aus dem Ofen hervorragende, leere Theil der Verbrennungsröhre muss während dem ganzen Verlaufe der Verbrennung so heifs erhalten werden, dass sich nicht die kleinste Quantität Wasser darin condensiren kann; man ist in diesem Falle vor einem Verlust an Wasser vollkommen sicher.

Die Verbrennung würde am regelmäſsigsten vor sich gehen, wenn man dem Glase der Verbrennungsröhre alle Wärmeleitungsfähigkeit benehmen könnte; dies ist nun nicht der Fall, man kann aber nicht aufmerksam genug darauf seyn, dass man jedesmal nur kurze Strecken der Verbrennungsröhre zum Glühen bringt; die Gasblasen müssen ununterbrochen und rasch auf einander folgen. Wenn die Anzahl der Träger der Verbrennungsröhre zu gering ist, so biegt sich zuweilen ein Stück der Verbrennungsröhre; ein Aufblasen derselben hat man aber in keinem Falle zu befürchten, indem der Druck der Flüssigkeit, den das Gas zu überwinden hat, auf das möglicherweise weich gewordene Glas zu gering ist.

Mitscherlich legt das Verbrennungsrohr in einen ausgefeilten Flintenlauf, so dass sich das Glasrohr von oben hineinlegen lässt; er sucht damit eine gleichförmige Erhitzung und Schmelzung der Verbrennungsröhre zu vermeiden, allein mit dieser Einrichtung begiebt man sich aller Vortheile, welche eine genaue Regulirung des Feuers gewähren; flüchtige Substanzen destilliren unaufhaltsam und unverbrannt über, und bei schwerverbrennlichen lässt sich die Temperatur nicht geben, welche eine vollkommene Verbrennung verbürgt. Die schnelle Verbreitung der Wärme in dem Flintenlaufe verhindert Mitscherlich durch Blasen mit dem Munde oder durch Umgebung mit nassen Tüchern; man hat aber bei der Verbrennung seine Aufmerksamkeit auf viel wichtigere Momente zu richten, als dass man sich damit abgeben könnte, den Flintenlauf durch Blasen mit dem Munde kalt zu erhalten. Das Umgeben mit nassen Tüchern ist durchaus unzweckmäſsig und muss vermieden werden.

Die Stellung des Kaliapparates während der Verbrennung ist in Fig. 18 angegeben. Man schiebt unter *r* ein Stück Kork *s* unter, so dass dieser Theil etwas höher liegt, als der hintere Theil; man giebt ihm eine weiche Unterlage, am besten eine Serviette. Wenn die ganze Verbrennungsröhre zu Ende der Operation mit glühenden Kohlen umgeben ist, erhöht man die Temperatur in der ganzen Länge des Ofens, von unten,

indem man der Luft Zutritt zu dem Roste verstattet, und von oben vermittelst des Windfächers. Sobald die Gasentwicklung schwächer wird, entfernt man das Korkstück und giebt dem Kaliapparate die horizontale Stellung Fig. 11, *A*.

Man sieht in diesem Zeitpunkte, ob die Verbrennung vollkommen gelungen oder fehlerhaft ist; hört die Gasentwicklung auf einmal auf, so kann man der vollkommenen Verbrennung sicher seyn; dauert sie hingegen in Pausen längere Zeit fort, so war die Mischung nicht sorgfältig genug gemacht; man kann auf einen Verlust in der Kohlenstoffbestimmung sicher rechnen.

Sobald sich kein Gas mehr entwickelt, steigt die Kalilauge in die Schenkelröhre der Kugel *m*; die Einrichtung dieser Kugel (s. S. 13) entfernt jede Gefahr eines Zurücksteigens der Flüssigkeit in die Chlorcalciumröhre, und macht, dass man sich in der jetzt vorzunehmenden Operation nicht zu übereilen braucht. Wenn nämlich diese Kugel bis zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt ist, hört alles weitere Steigen derselben auf, der untere Theil des Kaliapparates steht, wie bemerkt, horizontal, er ist zur Hälfte leer, und es tritt von da an Luft in die Kugel *m*. (S. Fig. 11.) γ deutet die Höhe an, bis zu welcher die Kalilauge steigen kann. Hat sie diesen Punkt erreicht, so steht dem Eintreten der Luft nichts mehr im Wege. (Siehe die Tafel III.)

Man entfernt jetzt die Kohlen, welche den hinteren Theil der Verbrennungsröhre und die gebogene Spitze umgeben, und schneidet diese Spitze ab. Am besten geschieht dies vermittelst einer kleinen Zange (Fig. 22), mit welcher man die äufserste Spitze bei *x* (s. Fig. 9) abkneipt. Auf die offene Spitze steckt man eine passende, 15 — 20 Zoll lange Röhre *h*, welche durch den Halter Fig. 21, *A* getragen wird.

Die Oeffnung des Kaliapparates verbindet man durch einen kleinen ausgefeilten Korkstöpsel mit der Saugröhre Fig. 19, und zieht mit dem Munde eine gewisse Portion Luft durch den Kaliapparat, dem man die nämliche Stellung, wie während der Verbrennung, wiedergegeben hat. Alle Kohlensäure und der Wasserdampf, die in dem Apparate zurückgeblieben sind, wer-

den nun von dem Kali und dem Chlorcalcium absorbirt. Fig. 21 stellt den Moment des Durchziehens von Luft dar. Man fasst den Kaliapparat bei *r* mit der Linken, und hebt diesen Theil ein wenig; mit der Rechten hält man die Saugröhre *B*.

Man bemerkt bei diesem Hindurchziehen der Luft bei der vollkommenen Verbrennung nicht den mindesten Geschmack, bei unvollkommener ist er mehr oder weniger brenzlich; man kann von dem letzteren nicht in allen Fällen auf eine misslungene Analyse schliefsen, denn sehr oft weichen zwei Analysen nicht im geringsten von einander ab, obwohl man in der einen geschmackloses Gas erhalten hat, und in der andern nicht.

Berzelius schlägt vor, das Saugen mit dem Munde durch Verbindung des Kaliapparates mit dem Apparate Fig. 1 und 2 zu ersetzen, und den Durchgang der Luft in dem Apparate durch das Ausfliefsen des Wassers aus dem Heber zu bewerkstelligen. Diese Einrichtung ist unbequem, macht unnöthige Arbeit und ersetzt nicht entfernt den Willen und die Empfindlichkeit eines menschlichen Organs.

Die durch den Apparat streichende Luft enthält Wasser, sie enthält Kohlensäure; beide addiren sich zu den Producten der Verbrennung, wenn man nicht Sorge trägt, sie vor dem Eintreten in die Röhre der Luft zu entziehen.

Berzelius verbindet zu diesem Zwecke nach der Verbrennung die offene Spitze mit einer mit trockenem Kalihydrat gefüllten Röhre; dies ist eine ausführbare, aber unangenehme Operation.

Die Verbrennungsröhre muss nämlich beim Durchstreichen der Luft glühend erhalten werden, um die möglicherweise auf dem reducirten Kupferoxyd abgesetzte Kohle zu verbrennen, und um die Spitze mit einer Kautschuckröhre zu verbinden, darf sie nicht mehr sehr heifs seyn. In der trocknen Luft, welche durch die Kalilauge geführt wird, verdunstet nun eine gewisse Quantität Wasser derselben, welches als ein Verlust von Kohlensäure aufgeführt wird, und wenn man die Luft eine Viertelstunde, wie Berzelius meint, hindurchströmen lässt, darf das Wiederauffangen dieses Wassers und das Hinzufügen

seines Gewichtes zu dem Gewichte des Kaliapparates nicht verabsäumt werden. Alle diese ermüdenden und den einfachen Gang der Analyse hindernden Operationen erspart man sich, wenn man auf folgende Weise verfährt.

Die Verbrennung ist vollendet, die Spitze noch geschlossen und die Kalilauge im Zurücksteigen; man lässt sie bis γ Fig. 11, *B* zurücktreten, neigt den Kaliapparat, so dass die Oeffnung der Röhre β mit Flüssigkeit gesperrt ist, und kneipt nun die Spitze der Verbrennungsröhre ab, wodurch Luft eintritt. Die natürliche Folge davon ist, dass die Lauge in *m* fällt und sich mit einer gewissen Portion Flüssigkeit in *n* bei *y* ins Niveau stellt, in der Art also, dass in der Kugel *m* eine gewisse Flüssigkeitsschicht bis α stehen bleibt. (Siehe die Tafel III.)

Die ganze Kugel *m* ist mit Kohlensäure angefüllt, sie wird von der Kalilauge absorbirt; die Kohlensäure in der Chlorcalciumröhre nimmt den Platz der absorbirten ein, und so tritt, wie man leicht sieht, alle Kohlensäure des ganzen Apparates nach und nach in die Kugel *m*, wo sie absorbirt wird, und zwar ohne dass eine einzige Luftblase durch die Kalilauge geführt worden ist.

Nachdem der Apparat einige Minuten ruhig gestanden hat, enthält die Luft in dem Apparate keine Kohlensäure mehr. Zu allem Ueberfluss zieht man nun mittelst der Saugröhre einige Secunden lang so viel Luft durch die Kalilauge, als etwa dem einfachen Rauminhalt der Chlorcalciumröhre und der Verbrennungsröhre entspricht.

Wenn sich bei der Verbrennung sehr kohlenreicher Substanzen etwas Kohle auf das reducirte Kupfer abgesetzt hat, so verbrennt diese auf Kosten des Sauerstoffs der nach der Verbrennung durch die Röhre geleiteten Luft.

Verbrennung flüssiger flüchtiger Körper.

Der Gang der Analyse dieser Art von Körpern ist am leichtesten und einfachsten, die Resultate sind am genauesten,

und Anfänger thun wohl, sich mit der Verbrennung derselben zuerst zu beschäftigen.

Die Flüssigkeiten werden in Glaskugeln eingeschlossen gewogen; man verschafft sie sich auf folgende Weise: Eine etwa 12 Zoll lange, 3 Linien weite Barometerröhre *a* wird vor der Lampe in eine lange Spitze *c* ausgezogen (Taf. II. Fig. 1). Man benutzt diese Spitze als Handhabe, um ein kleines Stück von der Röhre *a* mit einer langen, engen Zwischenröhre abzuziehen. Man schmilzt alsdann die Spitze *c* bei *d* ab, erweicht den abgezogenen Theil der Glasröhre *A*, und giebt ihm durch Einblasen von Luft bei *B* die Form einer kleinen Kugel (s. Fig. 1, *b*). Man schneidet die Röhre bei *β* durch, und fährt auf diese Weise fort, sich eine beliebige Anzahl von Glaskugeln zu verfertigen. Die Feuchtigkeit des Mundes gelangt, der Länge der Glasröhre *a* halber, nie bis in die Glaskugeln.

Es versteht sich von selbst, dass das Aufblasen des Stückes *A* recht gut unterlassen werden kann, wenn es weit genug ist. Der Hals der Glaskügelchen ist 1 bis 1½ Zoll lang; der scharfe Rand der abgeschnittenen Spitze muss in einer Spiritusflamme glatt geschmolzen werden; man ist sonst leicht in Gefahr, bei ihrer Füllung mit der Flüssigkeit, kleine Splitterchen davon abzustofsen.

Beim Einfüllen der Flüssigkeit erwärmt man die Kügelchen und taucht die offene Spitze in die Flüssigkeit hinein; nachdem beim Erkalten eine gewisse Quantität Flüssigkeit in den Bauch eingetreten ist, erwärmt man die Kugel aufs neue; der sich bildende Dampf treibt den gröfsten Theil der Luft heraus, und nach dem Erkalten füllt sie sich bis zu ¾ damit an. Die Spitze wird nun zugeschmolzen.

Indem man das Gewicht der leeren Glaskügelchen von dem der gefüllten abzieht, erhält man das Gewicht der Flüssigkeit.

Ehe man sich mit dem Abwiegen der Flüssigkeit beschäftigt, hat man das Kupferoxyd stark rothglühend gemacht und das noch rothglühende Oxyd aus dem Tiegel heraus in die Glasröhre Fig. 2 gefüllt; sie wird nach dem Füllen mit einem

trocknen Kork verschlossen, und man lässt es völlig kalt werden. Es ist nicht so bequem, den Tiegel unter einer Glocke mit concentrirter Schwefelsäure erkalten zu lassen.

Die Röhre Fig. 2 ist so weit, dass die Verbrennungsröhre mit Leichtigkeit hineingesteckt werden kann. Man lässt zuerst, wie Fig. 3 zeigt, etwa 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll von dem völlig trocknen Kupferoxyd hineinfallen, und beschäftigt sich nun damit, die Glaskügelchen auf dieselbe Weise mit Kupferoxyd zu schichten, in der Art also, dass das Kupferoxyd aus der Luft keine Feuchtigkeit anziehen kann. Die Glaskügelchen erhalten einen scharfen Feilstrich in der Mitte (s. Fig. 4 bei α); man fasst sie bei der Spitze, steckt sie in die Oeffnung der Verbrennungsröhre hinein, bricht die Spitze ab und lässt Kügelchen und Spitze in die Röhre hinabgleiten.

Mit zwei Kugeln, welche 4 – 500 Milligr. Flüssigkeit fassen, reicht man vollkommen aus; beide Kugeln sind durch eine Schicht Kupferoxyd von 2 — 3 Zoll Länge von einander getrennt. Wenn die Verbrennungsröhre 18 Zoll lang ist, so kommt auf die letzte Kugel eine Schicht Kupferoxyd von 11 — 12 Zoll Länge. Fig. 5 zeigt die Kügelchen, mit Kupferoxyd geschichtet.

Mitscherlich ist der einzige Chemiker, welcher die Glaskügelchen zugeschmolzen in die Verbrennungsröhre bringt; im Verlauf der Verbrennung erwärmt er den Ort, wo sie liegen, bis dass sie platzen. Bei Flüssigkeiten, welche wenig flüchtig sind, ist es überflüssig, die Kügelchen verschlossen zu lassen, und bei flüchtigen unpraktisch; bei den letzteren ist hierbei eine rasche Dampfbildung unvermeidlich, namentlich wenn das Springen nicht in Folge der Ausdehnung der Flüssigkeit, sondern in Folge der Elasticität ihres Dampfes geschieht. Es kann hierbei nicht vermieden werden, dass ein Theil des Dampfes unverbrannt über das Kupferoxyd hinweggeht.

Flüssigkeiten, welche einen hohen Siedpunkt haben und die sehr reich an Kohlenstoff sind, vertheilt man in 3 Kügelchen, ohne übrigens im Ganzen mehr als 5 — 600 Milligrm.

an Gewicht zu nehmen; sie sind von einander durch eine Schicht Oxyd getrennt.

Diese Vorsicht muss man bei ätherischen Oelen nicht unterlassen, weil das Kupferoxyd, womit die Kügelchen unmittelbar umgeben sind, selten hinreicht, um den Dampf derselben völlig zu verbrennen; indem es nämlich ganz reducirt wird, setzt sich auf das Metall zuweilen eine dünne Schicht Kohle ab. Obgleich nun diese Kohle beim Durchstreichen der Luft nach der Verbrennung in Kohlensäure verwandelt wird, so thut man doch besser, sich nicht auf diese Rectification zu verlassen.

Bei wenig flüchtigen Flüssigkeiten kann man die Kügelchen vor der Verbrennung entleeren.

Die gefüllte Verbrennungsröhre verbindet man, wie in Fig. 7, Taf. II., mit der Luftpumpe; indem man die Luft durch einen einfachen Zug verdünnt, dehnt sich das Luftbläschen aus, was in jedem Kügelchen enthalten ist, und treibt das Oel heraus, was von dem umgebenden Kupferoxyd eingesaugt wird.

Bei sehr flüchtigen Flüssigkeiten stellt man über den Ort, wo das erste Kügelchen liegt, einen zweiten Schirm, Fig. 5 *b*, um diesen Theil vor der Erwärmung zu schützen, während man den vorderen Theil der reinen Kupferoxydschicht zum Glühen bringt; es ist immer gut, diesen Theil nicht auf einmal, sondern nach und nach mit glühenden Kohlen zu umgeben, indem man bei *a* anfängt.

Unter die Spitze *c* (Fig. 5, Taf. II.) der Verbrennungsröhre müssen gleich von Anfang an einige glühende Kohlen gelegt werden, damit die Flüssigkeit nicht in die Spitze destillirt, aus welcher sie nur durch starkes Feuern wieder herausgebracht werden kann; sie kocht in diesem Falle stofsweise und in kleinen Explosionen, wodurch leicht unverbrannte Substanz mit den Gasen in Gestalt eines sichtbaren weifsen Nebels überführt wird.

Nachdem der vordere Theil der Röhre, wo das reine Kupferoxyd liegt, glüht, nimmt man den Schirm *b* hinweg und nähert der Stelle, wo das erste Glaskügelchen liegt, von Zeit zu Zeit eine glühende Kohle; man verfährt im Uebrigen,

wie bei der Verbrennung im Allgemeinen beschrieben wurde.

Fette Oele werden in der kleinen Glasröhre Fig. 6, *A* abgewogen; diese Röhre wird bei dem Abwiegen in den Fuſs Fig 6, *B* gestellt; er ist von weiſsem Blech.

Nachdem man auf den Boden der Verbrennungsröhre 2 Zoll hoch Kupferoxyd gebracht hat, lässt man das Röhrchen mit dem Oel, die Oeffnung nach oben, hineingleiten. Durch Neigen der Verbrennungsröhre lässt man das Oel ausflieſsen, man sucht es bis zu der Hälfte der Verbrennungsröhre auf ihre Wände zu vertheilen und füllt sie hiernach, wie S. 24 beschrieben, mit reinem Oxyd an.

Bei weichen schmelzbaren Materien kann man ganz auf dieselbe Weise zu Werke gehen.

Schmelzbare, aber in einem Mörser nicht mischbare Materien, wie Wachs etc., bringt man in ganzen abgewogenen Stücken in die reine Verbrennungsröhre, erhitzt sie, nachdem man die Röhre mit einem Korke fest verschlossen hat, darin gelinde bis zum Schmelzen, und vertheilt sie bis zu $^3/_4$ der ganzen Länge der Wände der Röhre, von dem verschlossenen Ende an gerechnet; nach dem Erkalten wird sie mit Kupferoxyd angefüllt.

Man kann diese Art von Körpern auch in einem Gefäſse wiegen, welches die Form eines kleinen Nachens hat (s. Fig. 7), es wird leicht durch Spalten mit einer Sprengkohle einer 3 Linien weiten Glasröhre angefertigt, welche an zwei Stellen weich gemacht und nach oben hin ausgezogen wird. Bei dieser Art von Körpern muss man die Verbrennungsröhre etwas weiter und länger wählen, als bei gewöhnlichen Verbrennungen.

Verbrennung sehr kohlenreicher oder chlorhaltiger Substanzen.

Es giebt einige Materien, bei welchen eine genaue Bestimmung des Kohlenstoffs beinahe unmöglich ist, wenn man sich zur Verbrennung des Kupferoxyds bedient; dazu gehören

die Steinkohlenarten, Indigo, Ulmin und alle Materien, welche diesen ähnlich sind. Bei Steinkohlen hört z. B. die Gasentwicklung zu Ende der Verbrennung nicht auf, sie wird wohl nach und nach langsamer, aber selbst eine Stunde nachher, wenn sehr starkes Feuer gegeben worden war, steigt die Kalilauge nicht zurück.

Die Ursache liegt unstreitig darin, dass die Verbrennung ungleich ist. Bei der ersten Einwirkung des Feuers entwickeln sich brennbare Gasarten, welche das Kupferoxyd in der Umgebung jedes einzelnen Stäubchens der Substanz reduciren, und es bleibt eine zu grofse Menge Kohle zurück, als dass diese durch Cementation verbrennen könnte. Der Verlust, den man auf diese Weise erleidet, beträgt 3 — 5 pCt. an Kohlenstoff.

Bei der Verbrennung chlorhaltiger Materien wird die Wasserstoffbestimmung ungenau, das sich bildende Kupferchlorür ist flüchtig, und es kann eine Ablagerung desselben in der Chlorcalciumröhre auf keine Weise vermieden werden.

Man muss sich zu diesen Verbrennungen des chromsauren Bleioxyds bedienen, von dem man, dem Volumen nach, etwas mehr wie halb so viel mit der Materie mischt, als man Kupferoxyd genommen haben würde; sonst ist das Verfahren ganz das nämliche.

Es ist bei dem chromsauren Bleioxyd zu Ende der Verbrennung nöthig, eine starke Hitze zu geben; hierbei entwickelt sich reines Sauerstoffgas, in welchem der Rest von Kohle vollkommen verbrennt. Es ist hierbei der hohen Temperatur wegen ferner unerlässlich, die Verbrennungsröhre mit einem dünnen Kupferblech zu umgeben; vermöge seiner Biegsamkeit lässt es sich leicht um die Röhre wickeln und mit einem Eisendraht, den man in Form eines Ringes um die Röhre biegt, kann man es an drei oder mehr Stellen in seiner Form erhalten.

Man erreicht bei Anwendung von Kupferoxyd seinen Zweck ebenfalls, obwohl nicht mit der nämlichen Bequemlichkeit, wenn man an das verschlossene Ende der Verbrennungsröhre eine Mischung legt von 1 Th. chlorsauren Kali's mit 8 Th. Kupferoxyd. Indem man zuletzt diesen Theil ins Glühen bringt, wird

durch das sich entwickelnde Sauerstoffgas der Rest von Kohle verbrannt.

Bei chlorhaltigen Materien ist das chromsaure Bleioxyd ein kostbares und unentbehrliches Mittel zu ihrer Verbrennung; es bildet sich hierbei Chlorblei, welches in der Rothglühhitze nicht im Geringsten flüchtig ist.

Auf die Darstellung des Kupferoxyds und des chromsauren Bleioxyds, welche zur organischen Analyse verwendet werden, so wie auf die Wahl der Verbrennungsröhre, hat man einige Sorgfalt zu verwenden.

Kupferoxyd.

Dieses Oxyd kann man sich aus schwefelsaurem Kupferoxyd und kohlensaurem Natron darstellen; die Auflösungen beider werden heifs mit einander gemischt; man lässt den bläulichen Niederschlag in der Flüssigkeit 8 — 14 Tage an einem warmen Orte stehen, nach welcher Zeit er seine gallertartige Beschaffenheit verliert, grün und körnig kristallinisch wird; er lässt sich nun leicht auswaschen und trocknen; vor seiner Anwendung muss er stark geglüht und auf einen Gehalt von Schwefelsäure und Natron sorgfältig geprüft werden; er ist unbrauchbar, wenn er auch nur kleine Quantitäten davon enthält.

Das erhaltene reine Oxyd ist braunschwarz, äufserst locker und leicht und sehr hygroskopisch; organische Materien, damit gemengt, verbrennen mit grofser Leichtigkeit, aber zuweilen brennt das Gemenge in der Röhre, wenn ein Theil davon glühend gemacht wurde, von selbst fort, und die Analyse ist alsdann misslungen.

Es ist besser, sich des Kupferoxyds zu bedienen, was aus salpetersaurem Kupferoxyd erhalten wird; seine Bereitungsart ist einfacher, wohlfeiler, und man ist seiner Reinheit wegen nie in Ungewissheit.

Zu seiner Darstellung macht man Kupferbleche rothglühend und wirft sie in kaltes Wasser; aller Schmutz und Unrei-

nigkeiten springen mit dem gebildeten Oxyde ab, das blanke abgewaschene Blech löst man in reiner Salpetersäure auf, dampft die Auflösung in einer Porzellanschale bis zur Trockne ab, und glüht das trockne Salz in einem wohlbedeckten hessischen Tiegel; bei dem Glühen wird das Oxyd mit einem heifsen Glasstabe mehrmals umgerührt, damit kein Theil des salpetersauren Salzes unzersetzt bleibt.

Man muss zum Ausglühen Platintiegel vermeiden, indem sie nach und nach rauh und stark angegriffen werden.

Das geglühte Oxyd wird in einem Mörser fein zerrieben und in einem verschliefsbaren Gefäfse aufbewahrt; es ist dicht, schwer, kohlschwarz; seine hygroskopische Beschaffenheit hängt von der Temperatur ab, der es ausgesetzt war.

Bei sehr starkem Glühen schrumpft das Oxyd zusammen, wird sehr hart und verliert beinahe alle hygroskopischen Eigenschaften; in kleine Stücke zerschlagen, dient es, nachdem das feine Pulver davon abgesondert, vortrefflich bei Analysen von Flüssigkeiten und schwer verbrennlichen, fetten, schmelzbaren Substanzen; man kann damit die Röhre vollkommen anfüllen, ohne sie aufzuklopfen; es bleiben in dem porösen Oxyde Zwischenräume genug, um den Gasen Durchgang zu lassen.

Zur Erreichung des nämlichen Zweckes benutzt Dumas das Oxyd, welcher durch Calcination von Kupferdrehspänen dargestellt wurde; es behält die Form der Späne und leistet vollkommen denselben Dienst.

Das Kupferoxyd, welches zur Verbrennung gedient hatte, macht man wieder durch Befeuchtung mit reiner Salpetersäure und neues Ausglühen brauchbar. Enthält das Metall, was man aufgelöst hat, Löthung von Messing, so ist das Oxyd zur Stickstoffbestimmung nicht anwendbar, indem das salpetersaure Zink bei der gewöhnlichen Glühhitze unvollkommen, aber mit Leichtigkeit, zerlegt wird, wenn es mit organischer Materie gemischt ist.

Hat man Verbindungen organischer Materien mit alkalischen Basen verbrannt, so muss das Oxyd nach der Verbren-

nung mit kalter verdünnter Salpetersäure digerirt, sodann mit Wasser ausgekocht und wohl ausgewaschen werden.

Hat man eine Chlorverbindung verbrannt, so muss es wieder ganz in Salpetersäure aufgelöst, und das Chlor durch salpetersaures Silber ausgefällt werden; das überschüssige Silberoxyd wird beim Glühen reducirt und schadet nichts.

Chromsaures Bleioxyd.

Durch Fällung von einem löslichen Bleisalz mit saurem chromsauren Kali und durch sorgfältiges Auswaschen erhält man diesen Körper vollkommen rein; in der Form, wie man es nach dem Trocknen erhält, ist es aber zur Analyse nicht tauglich; es muss bei starker Rothglühhitze bis zum Weichwerden oder Schmelzen erhitzt, und nachher auf feinste pulverisirt werden. Bei dem Glühen verwandelt sich seine schöne gelbe Farbe in eine schmutzig braunrothe, welche es auch nach dem Erkalten behält.

Man kann zu jeder Art von Verbrennung sich dieses Körpers eben so gut bedienen, wie des reinen Kupferoxyds; die Verbrennung geht leicht und schon bei niederer Temperatur von statten; sie ist stets vollkommen, denn die Gase nach der Verbrennung sind immer ganz geschmacklos.

Bei gleichem Gewichte enthält es nicht so viel Sauerstoff, als das Kupferoxyd, allein bei gleichen Volumen enthält es um die Hälfte mehr, indem sein specifisches Gewicht über das Doppelte hinaus gröfser ist, als das des Kupferoxyds.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass das chromsaure Bleioxyd in vielen Fällen dem Kupferoxyd vorgezogen werden wird, wenn es sich um eine genaue Bestimmung des Wasserstoffs handelt; es ist nicht im geringsten hygroskopisch, und die geringe Spur von Feuchtigkeit, welche die Materie bei dem Zusammenmischen anzieht, kann der Mischung viel leichter wieder entzogen werden.

Verbrennungsröhren.

Auf die Wahl des Glases, welches zu den Verbrennungsröhren dient, hat man vorzügliche Aufmerksamkeit zu richten; das bleifreie böhmische Kali-Glas ist das beste, die Röhren springen nie, selbst nicht beim raschen Umgeben mit glühenden Kohlen; es ist äufserst schwerflüssig und, wenn es weich geworden, in hohem Grade zähflüssig; das deutsche grüne Bouteillenglas springt leicht im Feuer, ist schwer schmelzbar, aber, wenn es weich geworden, sehr dünnflüssig; die weichen Stellen werden durch einen kleinen Druck aufgeblasen, und diese Stellen bekommen sogleich Löcher.

Das französische weifse und grüne Bouteillenglas ist zu verwerfen; das französische grüne Glas kann in einer böhmischen Glasröhre, ohne dass diese ihre Form verliert, bis zum Zusammenfallen geschmolzen werden.

Nachdem in dem Vorhergehenden alle Vorsichtsmafsregeln und Handgriffe beschrieben worden sind, welche das Gelingen einer untadelhaften organischen Analyse sichern, sind nun noch der Apparat und das Verfahren zu beschreiben, welche zur Bestimmung des Kohlenstoffs aus dem Volum der gebildeten Kohlensäure angewendet werden; es ist ferner der Grad der Genauigkeit zu berühren, welchen man in der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs erreichen kann.

Kohlenstoff.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs mit Hülfe des beschriebenen Apparates kann ungenau werden durch mehrere Fehlerquellen. Die erste und beachtungswertheste ist die unvollkommene Verbrennung; sie lässt sich bei einer zweiten Analyse vermeiden durch Verlängerung der Verbrennungsröhre und Vermehrung des Kupferoxyds; eine Folge der letzteren ist eine

gröfsere Vertheilung und eine langsamere Verbrennung, auf welche hierbei das meiste ankommt.

Eine zweite Unsicherheit liegt, wie schon erwähnt, darin, dass die nach der Verbrennung durch die Kalilauge streichende Luft eine gewisse Portion Wasser aus dem Kaliapparate mitnimmt, wodurch sein Gewicht vermindert wird. Man wird aber leicht bemerken, dass der Verlust an Wasser, welchen der Kaliapparat erleidet, zum Theil ersetzt wird durch den Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft, dass die Gewichtsabnahme desselben also je nach diesem Gehalte wechselt.

Hierüber hat man sich durch directe Versuche befriedigende Aufklärungen verschafft. Wenn die Verbrennungsröhre mit glühenden Kohlen bedeckt und die Spitze Taf. I., Fig. 21 (ohne die Röhre *h*) offen und ebenfalls mit glühenden Kohlen umgeben ist, so nimmt der Kaliapparat, wenn man 2000 C.C. Luft hindurchstreichen lässt, am Gewichte nicht allein nicht ab, sondern er nimmt um 18½ Milligr. zu.

Um die Menge des durch den Luftstrom entführten Wassers zu bestimmen, verband man diesen Apparat mit einem vollkommen gleichen mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten; es ist klar, dass das Wasser, welches die durch die Kalilauge gehende Luft zum Verdampfen brachte, durch die Schwefelsäure condensirt und bestimmbar wurde.

Das Gewicht des mit Schwefelsäure gefüllten und mit dem Kaliapparate bei *p*, Taf. I., Fig. 18, verbundenen Absorptionsgefäfses hatte sich um 14 Milligr. vermehrt. Die Kalilauge hatte mithin 32½ Milligr. Kohlensäure aus der Luft aufgenommen und 14 Milligr. Wasser abgegeben; anstatt eines Verlustes hat man einen Ueberschuss an Kohlenstoff erhalten.

Wenn man nach der Verbrennung auf die mit glühenden Kohlen umgebene offene Spitze eine Röhre Fig. 21 *h* aufsetzte, welche 12 — 15 Zoll lang ist und bei der nämlichen Disposition der Apparate 2000 C.C. Luft durch den Apparat hindurchgehen liefs, so nahm das Absorptionsgefäfs mit Schwefelsäure wieder um 13,6 Milligr. zu, und das Gewicht des Kaliapparates nahm um 5 Milligr. ab.

Es ist klar, dass bei dieser Einrichtung der Fehler, welcher in der Kohlenstoffverbindung aus dem Wasserverlust entsteht, vollkommen durch die aus der Luft aufgenommene Kohlensäure compensirt wird.

Beim Hindurchleiten von 200 Kubikcentimetern Kohlensäure beträgt der Verlust ½ Milligr.; in Kohlenstoff macht dies nur aus 0,000138 Grm., welche sich auf 4 — 800 Milligr. Substanz vertheilen.

Diejenigen, welche zu Ende der Verbrennung die Spitze der Verbrennungsröhre mit einer Röhre mit Kalihydrat verbinden, um die durchstreichende Luft von ihrem Kohlensäuregehalt zu befreien, müssen mithin für je 100 C.C. Luft, welche sie durch den Kaliapparat streichen lassen, im Durchschnitt dem Gewichte desselben 1,3 Milligrm. hinzurechnen.

Nach den eben angeführten Erfahrungen ist es aber nicht der Mühe werth, diese Correction zu machen; es ist unter allen Umständen sicherer, das beschriebene Verfahren zu befolgen.

Ist die Quantität der aufgefangenen Kohlensäure sehr grofs, und folgen sich die Blasen schnell auf einander, so erwärmt sich die Kalilauge und der Verlust durch das entführte Wasser nimmt zu.

Man hat bei dem Wiegen der Apparate zu beachten, dass von dem erwärmten Apparate weniger Wasser an der Oberfläche condensirt wird, als von dem kalten vor der Verbrennung; dieser Unterschied beträgt 3 — 4 Milligrm.; zuweilen steigt er, wenn die Luft sehr feucht ist, bis auf 6 Milligrm.

Die Vergleichung der Analysen einiger Körper mit hohem Atomgewicht wird die genaueste Idee von der Vollkommenheit der Kohlenstoffbestimmung in dem angegebenen Apparate geben.

Man weifs mit genügender Sicherheit, dass das Atomgewicht des amygdalinsauren Baryts 6738,829 beträgt; nach dem Mittel dreier Kohlenstoffbestimmungen geben 100 Th. dieses Salzes 163,8, 163,5 und 163,3 pCt. Kohlensäure. Der Theorie nach würden 100 Th. amygdalinsaurer Baryt 163,7 Koh-

lensäure liefern müssen. Der Verlust ist mithin 0,002 Kohlensäure oder 0,00055 Kohlenstoff. Es giebt keine Art von Analyse, in welcher eine gröſsere Genauigkeit erreicht werden kann.

Es ist hier der Ort, einige Reflexionen über das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffs niederzulegen. Die ersten Bestimmungen desselben von Berzelius geben dafür die Zahl 75,33, die letzteren hingegen 76,437; ich betrachte das letztere als das wahre Atomgewicht, bestimmt mit bewundernswürdiger Genauigkeit; die Erfahrung eines jeden Tages bestätigt seine Richtigkeit, und die folgende Betrachtung wird einem jeden Chemiker die nämliche Ueberzeugung beibringen.

Das Mittel von 5 Analysen des Stearins giebt für 100 Theile dieses Körpers 76,084 pCt. Kohlenstoff, die drei höchsten Resultate gaben 76,306 pCt.

Aus den Zersetzungsproducten dieses Körpers weiſs man mit Gewissheit, dass er 146 At. Kohlenstoff enthält, nach welchen sich, die Atomzahl des Kohlenstoffs zu 76,437 genommen, 76,21 pCt. Kohlenstoff berechnen. Wäre die Zahl des Kohlenstoffs, nach Thomson, genau 75, oder 75,33, wie die erste Bestimmung von Berzelius, so hätte die Analyse nicht über 75,85 und 75,98 pCt. Kohlenstoff liefern dürfen.

Der Unterschied von 0,36 pCt. Kohlenstoff entspricht in der Formel einem ganzen Atom Kohlenstoff weniger; aber bei der Annahme von 145 At. Kohlenstoff verschwindet alle Uebereinstimmung mit den Zersetzungsproducten des Stearins, nämlich mit der Talgsäure und dem Glycerin, und es müsste daraus geschlossen werden, dass entweder die Analyse beider oder von einem dieser Körper unrichtig ist: eine Voraussetzung, die aller Begründung entbehrt.

Bei der Verbrennung von Körpern, welche Schwefel enthalten, wie xanthonsaure Salze, Sulfosinapisin etc., fällt das Gewicht des Kohlenstoffs häufig zu hoch aus; dies rührt von schwefliger Säure her, welche stets erzeugt wird, wenn man versäumt, die Mischung des Kupferxoyds mit der Substanz so innig als möglich zu machen; sie wird von der Kalilauge ab-

sorbirt und vermehrt das Gewicht derselben. Wenn man glaubt, dass dieser Fehler eintreten kann, so bringt man zwischen der Chlorcalciumröhre und dem Kaliapparate eine mit Bleisuperoxyd gefüllte Röhre an.

Eine concentrirte Auflösung von Chlorcalcium in Wasser, so wie sie sich in der Chlorcalciumröhre bildet, absorbirt diese Säure nicht, namentlich nicht, wenn man die Röhre so lange liegen lässt, bis dass alle Flüssigkeit darin fest geworden, d. h. bis dass das wasserhaltige Chlorcalcium kristallisirt ist. Die schweflige Säure, welche durch die Chlorcalciumröhre unabsorbirt gegangen ist, wird in der Röhre mit Bleisuperoxyd zurückgehalten.

Man darf letztere nicht zwischen der Verbrennungsröhre und der Chlorcalciumröhre anbringen, wenn man nicht das gebildete Wasser verloren geben will.

Wasserstoff.

Der einzige Fehler, mit welchem die beschriebene Methode hinsichtlich der Bestimmung des Wasserstoffs behaftet ist, rührt von dem Wassergehalt der Luft her, welche man nach der Verbrennung durch den Apparat streichen lässt in der Absicht, um die Kohlensäure hinauszutreiben.

Zahllose Erfahrungen haben bewiesen, dass die Quantität des Wassers, welche von dem Chlorcalcium aus der Luft aufgenommen wird, für 200 Kubikcentimeter Luft nie über 5 oder 6 Milligrm. beträgt; dies macht mithin 0,55 bis 0,66 Milligrm. Wasserstoff aus. Dieser Ueberschuss vertheilt sich nun auf 3 bis 500 Milligrm. Substanz, er ist gleich grofs für eine Substanz, welche viel oder wenig Wasserstoff enthält. Ist die verbrannte Materie reich an Wasserstoff, und ist ihr Atomgewicht klein, so wird in dem nämlichen Verhältniss dieser Fehler kleiner, als 1 Atomgewicht Wasserstoff; in diesem Falle ist man über die Anzahl der Atome des Wasserstoffs nicht in Ungewissheit. Ein Beispiel wird dies deutlich machen:

100 Theile Essiggeist liefern im Mittel 94,23 Wasser, nach

der Theorie sollte man 92,45 Wasser erhalten; die Analyse gab also 1,8 Wasser oder 0,2 pCt. Wasserstoff im Ueberschuss. Das Atomgewicht des Essiggeistes ist nun 366,750; wenn man diese Quantität verbrannt hätte, so würde man im Ganzen 0,7335 Wasserstoff zu viel erhalten haben; da nun das Atom Wasserstoff 6,23978 wiegt, so sieht man, dass der Fehler weit unter einem Atom beträgt, und dass er mithin vernachlässigt werden muss, um so mehr, indem man die Ursache des Fehlers und die Grenzen, in welche er eingeschlossen ist, kennt.

Bei Körpern, welche ein sehr grofses Atomgewicht besitzen und welche reich an Wasserstoff sind, ist dieser Fehler aber nicht zu vernachlässigen; man muss jederzeit bei der Berechnung von dem erhaltenen Wasser 5 bis 6 Milligrm. Wasser abziehen, oder, wenn man dies nicht für zulässig erachtet, so muss man die Spitze der Verbrennungsröhre sogleich abbrechen, ehe die Kalilauge in die Kugel zurücksteigt; man muss die Kohlen um die Spitze entfernen, und nach der Abkühlung derselben sie mit einer Chlorcalciumröhre oder mit einem Kaliapparate, welcher mit Schwefelsäure angefüllt ist, vermittelst einer Kautschuckröhre oder eines Korkes in Verbindung bringen.

Ein Beispiel wird die Nothwendigkeit dieser Correction einleuchtend machen: 0,3054 Grm. Stearin lieferten ohne Correction und ohne Anwendung der in dem Vorhergehenden angegebenen Entfernungsmittel des hygroskopischen Wassers, bei der Verbrennung 0,343 Grm. Wasser, 100 Theile mithin 112,31; der theoretischen Zusammensetzung nach sollte man nur 109,63 Wasser erhalten, man hat also 1,68 pCt. Wasser oder 0,185 pCt. Wasserstoff zu viel. Dieser geringe Ueberschuss macht, auf das Atomgewicht dieses Körpers berechnet, über 3 Atome Wasserstoff aus.

Zieht man nun von vorn herein von den 0,343 des erhaltenen Wassers 6 Milligrm. ab für das hygrometrische Wasser, so bleiben für 100 Th. Stearin 110,35 Wasser, man hat mithin nur einen Ueberschuss von 0,72 Wasser oder 0,08 pCt. Wasserstoff, was, auf das Atomgewicht berechnet, weniger als 1 Atom Wasserstoff beträgt.

Wenn man nach der eben beschriebenen Methode verfährt, hat man also unter allen Umständen einen Ueberschuss von Wasserstoff in der Analyse zu erwarten, welcher 0,14 bis 0,2 pCt. Wasserstoff beträgt; man hat also nur dann die Bestimmung des Wasserstoffs für genau zu halten, wenn dieser Ueberschuss nicht gröfser ist, als 0,2 pCt.; man hat allen Grund, misstrauisch gegen diese Bestimmung zu seyn, wenn die Analyse genau die theoretische Menge Wasserstoff giebt, und die aufgefundene Formel für die Zusammensetzung ist falsch, wenn das Resultat des Versuches bei wiederholter Analyse constant weniger beträgt, als das Resultat der Berechnung.

Bei der Angabe der Resultate der Analyse darf man den Ueberschuss an hygrometrischem Wasser nicht abziehen, indem gerade die Gröfse desselben einen schätzbaren Anhaltpunkt für die Beurtheilung der Wasserstoffbestimmung abgiebt.

Berzelius zieht die Verbindungsweise der Verbrennungsröhre mit der Chlorcalciumröhre, welche Fig. 10 Taf. I. abgebildet ist, der Anwendung eines trocknen Korkstöpsels vor, gewiss nur deshalb, weil er die letztere nie einer Prüfung unterworfen hat. Es ist aber in der That ein Kunststück, damit eine gute Analyse zu machen, und man hat die Vollendung desselben immer als ein glückliches Ereigniss zu betrachten.

Die ausgezogene Spitze ist nämlich sehr dünn und sehr zerbrechlich, die unbedeutendste Erschütterung des Apparates macht, dass sie abbricht, und dass man Zeit und Mühe verloren geben muss.

Wenn die Spitze der Verbrennungsröhre nicht tief in die Kugel der Chlorcalciumröhre hineinreicht, so ist es häufig der Fall, dass sich ein Tropfen Wasser zwischen den Wänden beider Röhren hinaufzieht, und man findet bei dem Abbinden das Kautschuckröhrchen inwendig nass, was natürlich eine Verwerfung der Wasserstoffbestimmung zur Folge hat.

Das Abschneiden der Spitze, das Hinwegnehmen der Kautschuckröhre, ohne die Spitze aus der Chlorcalciumröhre herauszuziehen, Glühen der Spitze etc., alles dieses sind ausführ-

bare Operationen, aber sie sind von der Art, dass man Unfällen ausgesetzt ist.

Der Grund, warum Berzelius und die Anhänger dieser Verbindungsmethode einen so unnöthigen Aufwand von Mühe und Geschicklichkeit in Anspruch nehmen, ist nun angeblich die hygroskopische Eigenschaft des Korkes, welcher, so behauptet man, das aus der Luft aufgenommene Wasser bei dem Erhitzen in der Verbrennungsröhre abgiebt.

Es ist keine Frage, dass wir uns entschliefsen müssten, dieser Verbindungsröhre den Vorzug vor der einfacheren zu geben, wenn der Vorwurf der Ungenauigkeit, welchen man der letzteren macht, nur entfernt begründet wäre; allein besondere Versuche, die mit aller Sorgfalt angestellt wurden, Versuche, die ein Jeder, dem es darum zu thun ist, sich über diesen Punkt Gewissheit zu verschaffen, leicht wiederholen kann, haben bewiesen, dass, wenn der Kork in einem heifsen Platintiegel getrocknet und sodann mit trocknen Fingern in die Verbrennungsröhre eingepasst wird, dass dieser Kork beim Erhitzen der Verbrennungsröhre, während man trockne Luft durch den ganzen Apparat sehr langsam streichen lässt, kein Wasser abgiebt; denn das Gewicht der Chlorcalciumröhre ändert sich nicht um 1 Milligrm.

Die Erfahrung eines jeden Tages beweist, dass die Wasserstoffbestimmungen, nach der Verbindungsmethode von Berzelius angestellt, nicht im Entferntesten genauer sind; man kann sogar in den meisten Fällen behaupten, dass sie weniger scharfe Resultate giebt.

Es giebt wohl schwerlich eine hygroskopischere Substanz, als Kautschuck; ein kleines Röhrchen, bei 100° getrocknet, nimmt an der Luft in wenigen Augenblicken um 15 — 20 Milligrm. zu, und ein stark gespanntes Stück dieses Körpers lässt sich als das empfindlichste Hygrometer gebrauchen, wenn man das Fischbein in dem gewöhnlichen Instrumente damit vertauscht.

Wir sind, und dies muss ganz besonders hier hervorgehoben werden, gegen die Verbindungsmethode von Berzelius, weil

nach derselben die organische Analyse in den meisten Händen die Genauigkeit und Zuverlässigkeit verliert, die man ihr nach der beschriebenen Methode geben kann, und weil sie den Arbeiten mit dem Apparate die Einfachheit nimmt, und ihn nur einer verhältnissmäſsig kleineren Anzahl von Experimentatoren zugänglich macht.

Die Wasserstoffbestimmung wird ungenau, wenn man eine Chlorverbindung verbrennt und sich hierbei zur Verbrennung des Kupferoxyds bedient; das sich bildende Kupferchlorür verflüchtigt sich mit der Kohlensäure und den Wasserdämpfen, setzt sich in der Chlorcalciumröhre ab und vermehrt das Gewicht derselben. Je langsamer die Verbrennung vorgenommen wird, desto geringer ist der entstandene Fehler, ganz darf er aber niemals vernachlässigt werden. Im Ganzen vermehrt sich das Gewicht des Chlorcalciums um 10 bis 15 Milligrm.

Durch Auflösung des Chlorcalciums, Ausfällen des Kupfers mit Schwefelwasserstoff etc. und Bestimmung desselben kann man diesen Fehler controliren.

Ganz besonders muss man bei dieser Art von Körpern auf die Mäſsigung des Luftstromes nach der Beendigung der Verbrennung bedacht seyn; wenn die durch den Kaliapparat durchgehenden Luftblasen einigermaſsen schnell einander folgen, so sieht man das Kupferchlorür in weiſsen Dämpfen selbst durch die Kalilauge hindurchgehen, und man empfindet im Munde den ekelhaften metallischen Geschmack der Kupfersalze.

Bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd kann dieser Fehler völlig vermieden werden.

Die Chlorcalciumröhren müssen, wenn man sie nicht verlieren will, sogleich nach dem Gebrauche entleert werden; geschieht dies nicht, so kristallisirt die concentrirte Auflösung des Chlorcalciums in dem Wasser, was sich bei der Verbrennung gebildet hat, und die Kugel der Röhre wird dadurch gesprengt.

Bestimmung des Stickstoffs.

Bei Analysen stickstoffhaltiger Körper wird der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, wie in dem Vorhergehenden beschrieben worden, ausgemittelt, und die Bestimmung des Stickstoffs ist alsdann der Gegenstand eines besonderen Versuches, in welchem auf die anderen Bestandtheile keine Rücksicht genommen wird.

Ob eine Materie Stickstoff enthält oder nicht, sieht man sogleich und unzweifelhaft bei der Bestimmung ihres Kohlenstoffs, denn in diesem Falle gehen durch den Kaliapparat, während des ganzen Verlaufs der Verbrennung, fortwährend Gasblasen hindurch. Wenn sie, namentlich gegen das Ende der Verbrennung, gröfser sind, als der Kopf einer gewöhnlichen Stecknadel, so ist man sicher, es mit einer stickstoffhaltigen Substanz zu thun zu haben.

Im Besonderen kann man sich über einen Stickstoffgehalt Ueberzeugung verschaffen, wenn man etwas der Materie in einer Probirröhre mit 4 — 10 mal ihres Gewichtes Kalihydrat schmilzt; die stickstoffhaltigen Körper werden hierdurch ohne Schwärzung zerlegt, und ihr ganzer Stickstoffgehalt entwickelt sich als Ammoniak, was man unter allen Umständen deutlich riecht. Muss man Curcuma oder andere Reagentien anwenden, um den Stickstoffgehalt nachzuweisen, d. h. riecht man nicht deutlich das Ammoniak, so ist der Stickstoffgehalt zweifelhaft.

Bei der Verbrennung der meisten stickstoffhaltigen Körper entwickelt sich der Stickstoff als Gas in reinem Zustande, gemengt mit der gebildeten Kohlensäure und dem Wasser; bei Verbrennungen anderer bildet sich Stickstoffoxydgas. Die Entstehung desselben macht die Stickstoffbestimmung schwierig; sie macht sie ungenau, wenn man nicht die äufserste Sorgfalt auf seine Zurückführung in Stickgas richtet.

Das Stickgas wird nämlich unter allen Umständen dem Volum nach bestimmt; da nun dieser Körper bei seinem Uebergange in Stickoxydgas sein Volum verdoppelt, so ist man hier-

durch einem Fehler in der Stickstoffbestimmung ausgesetzt, wodurch derselbe vergröfsert wird. Diesem Fehler wird vorgebeugt, wenn man die Verbrennungsröhre um 3 — 4 Zoll länger nimmt, als bei der Kohlenstoffbestimmung, und auf das reine Kupferoxyd eine Lage Kupferdrehspäne bringt, welche man an der Luft bis zum Schwarzwerden geglüht, und deren Oberfläche, welche oxydirt worden, nachher vermittelst Wasserstoffgases wieder vollkommen reducirt hat. Man kann auch aufserdem die zu verbrennende Substanz mit Kupferoxyd mischen, welches zu einigen Verbrennungen schon gedient hat, und das mithin eine beträchtliche Menge metallisches Kupfer enthält.

Als Regel bei den Stickstoffbestimmungen hat man Folgendes zu beachten: Je inniger und sorgfältiger die Mischung mit Kupferoxyd gemacht ist, und je langsamer die Verbrennung vorgenommen wird, desto sicherer ist man vor einer Einmischung von Stickoxydgas. Um nur einen Mafsstab zu geben, wie man zu verfahren hat, soll hier bemerkt werden, dass die Verbrennung einer stickstoffhaltigen Substanz doppelt so viel Zeit in Anspruch nimmt, als die Verbrennung einer stickstofffreien erfordert.

Die Verfahrungsweisen, welche man in der Stickstoffbestimmung zu befolgen hat, sind verschieden und mehr oder weniger einfach, je nach der Quantität des Stickstoffs, welcher in der Substanz enthalten ist.

Jeder Stickstoffbestimmung muss die qualitative Analyse des Gasgemenges vorhergehen, welches sich bei der Verbrennung der Substanz entwickelt; die Kenntniss des relativen Volumverhältnisses des Stickstoffs und der Kohlensäure reicht in den meisten Fällen hin, um den Stickstoffgehalt darnach zu berechnen, und die Anwendung eines besonderen Verfahrens ist in diesem Falle völlig überflüssig. Der Apparat, welcher dazu dient, ist höchst einfach, die ganze Operation dauert, mit allen Vorbereitungen, etwa zwei Stunden, und was man dadurch er-

fährt, bestimmt die Wahl eines anderen Verfahrens, oder macht alle folgenden Operationen unnöthig.

Die Substanz wird gewogen oder nicht gewogen, dies ist gleichgültig, jedenfalls wird sie mit 40 bis 50mal mehr Kupferoxyd gemischt, als nöthig ist, um sie vollkommen zu verbrennen. Man bringt die Mischung in die Verbrennungsröhre Fig. 8, *A* (Taf. II.), deren halbe Länge sie einnimmt; von den beiden übrigbleibenden Vierteln der Röhrenlänge wird das eine mit Kupferoxyd von α bis β, das andere mit Kupferdrehspänen an die Oeffnung angefüllt; sie wird mit der Gasentwicklungsröhre *B* verbunden in den Ofen gelegt; diese Gasentwicklungsröhre kann man durch eine Kautschuckröhre *C* beweglich machen, ihre Oeffnung reicht in eine Quecksilberwanne, sie ist kaum mit Quecksilber bedeckt.

Man setzt bei α den Schirm *m* auf, und bringt sodann das metallische Kupfer und das Kupferoxyd in lebhaftes Glühen; die Oeffnungen in dem Roste unter Beiden sind offen, so dass diese Theile der Röhre der stärksten Hitze ausgesetzt sind; hat man zu den Verbrennungsröhren nicht böhmisches Glas genommen, so muss der vordere Theil der Röhre mit einem Kupferblech umgeben und dieses mit Kupferdraht festgebunden werden; wenn dies nicht geschieht, wird dieser Theil der weichen Röhre durch den Druck, den das Gas durch die Quecksilbersäule erleidet, aufgeblasen, und die Röhre bekommt ein Loch.

Sobald Kupferoxyd und Kupferspäne rothglühend sind, setzt man den zweiten Schirm *n* in der Art auf, dass eine Länge von einem Zoll der Verbrennungsröhre, von dem verschlossenen Ende an gerechnet, hervorragt; man umgiebt diesen Theil der Röhre mit glühenden Kohlen. Die Verbrennung der Substanz geht an diesem Theile also zuerst vor sich; die Gase, welche entwickelt werden, treiben die atmosphärische Luft aus dem Apparate heraus; nach der Hand ist der ganze Apparat lediglich mit den Producten der Verbrennung angefüllt. Man fährt nun mit der Verbrennung von vorn nach hinten fort, indem man wie gewöhnlich verfährt. Der Schirm

m wird um ½ Zoll nach dem verschlossenen Ende zu gerückt, dieser Theil mit glühenden Kohlen umgeben etc. Das Gas, was sich von da an entwickelt, wird in graduirten Röhren aufgefangen. Diese Röhren haben einen halben Zoll im Durchmesser; sie müssen etwa 12 bis 15 Zoll lang, und ihre Theilung muss übereinstimmen und genau seyn; es ist hierbei gleichgültig, ob die Röhren in Theile von Kubikzollen oder in Kubikcentimeter getheilt sind, oder ob die Theilung ganz willkürlich ist.

Nachdem die erste Röhre mit Gas zu ¾ angefüllt ist, zieht man sie aus dem Quecksilber heraus, und lässt dieses ausfließen; indem sein Platz von atmosphärischer Luft eingenommen wird, die sich nach einigen Secunden mit dem aufgefangenen Gase mischt, erhält man ein vortreffliches Mittel, um die Reinheit des Gases zu beurtheilen. Enthält es nur $\frac{1}{1000}$ seines Volums Stickstoffoxydgas, so entstehen die bekannten röthlichen oder rothen Nebel, welche, wenn nur wenig vorhanden ist, eine gelbe Färbung des Gases bewirken, wenn man durch die ganze Luftsäule der Länge nach hindurchsieht, d. h. wenn man die Röhre in eine horizontale Lage mit dem Auge bringt.

Zuweilen entsteht gleich im Anfang Stickstoffoxydgas, und gegen die Mitte der Verbrennung hin keines mehr, weil die Oberfläche des Kupferoxyds bei α reducirt wird, und dieses die desoxydirende Wirkung der Kupferdrehspäne unterstützt. Man darf nicht vernachlässigen, die eben angegebene Prüfung des Gases zu Anfang, in der Mitte und gegen das Ende der Verbrennung hin zu wiederholen. Ist während der ganzen Dauer der Verbrennung die Bildung des Stickstoffoxydes bemerklich, so ist entweder die Mischung der Substanz mit Kupferoxyd nicht innig genug gemacht gewesen, oder die Verbrennung ist zu schnell vor sich gegangen, oder man muss die Länge der Lage von Kupferdrehspänen vermehren.

Es ist nicht der Mühe werth, einen solchen Versuch zu Ende zu führen; er lehrt nichts, begründet falsche Vorstellungen über die Zusammensetzung der Substanz, und lässt nur Zweifel über die Richtigkeit einer folgenden besseren Analyse.

Man hat im Ganzen 6 — 8 Röhren mit Gas gefüllt, deren Gesammtvolum etwa 3 — 600 Kubikcentimeter beträgt. Man hat nun das relative Volumverhältniss des Stickstoffs und der Kohlensäure zu bestimmen. Man bringt die Röhren, eine nach der anderen, in den Cylinder mit Quecksilber (Fig. 9), welcher nach oben hin sich erweitert, stellt das Quecksilber in der Röhre mit dem äufsern ins Niveau, und notirt sich das Volumen des Gases.

Vermittelst der Pipette Fig. 10, welche mit Kalilauge gefüllt und bei α mit Quecksilber gesperrt ist, wird nun in die graduirte Röhre einige Linien hoch von der Lauge eingebracht; gewöhnlich gechieht dies, indem man mit dem geschlossenen Munde bei β einen schwachen Luftdruck hervorbringt, nicht stärker, als nöthig ist, um die Kalilauge hineinsteigen zu machen.

Wenn die gekrümmte Spitze der Pipette etwa 1½ Zoll lang ist und über das Quecksilber in dem Innern der Röhre hervorsteht, so hat man nur die graduirte Röhre etwas aus dem Quecksilber in die Höhe zu heben, um die Kalilauge von selbst durch den äufseren Luftdruck in die Röhre steigen zu machen.

Durch vorsichtige Bewegung der graduirten Röhre auf und nieder wird alle vorhandene Kohlensäure schnell absorbirt, und es bleibt nichts als Stickgas zurück. Der untere Theil der graduirten Röhren wird hierbei leicht abgestofsen und die Röhren zerbrochen; man vermeidet dies gänzlich, wenn der untere Rand der Oeffnung derselben fest an die Wand des Cylinders angedrückt wird.

Das Quecksilber wird inwendig und auswendig ins Niveau gebracht und das Volum des Gases notirt.

Das Volum des Gasgemenges betrage in den 6 Röhren 620, nach der Behandlung mit Kalilauge seyen zurückgeblieben im Ganzen 124, es sind mithin verschwunden 496 Kohlensäure; das Volum des Stickstoffs verhält sich mithin zu den Volumen der Kohlensäure, wie $124:496 = 1:4$.

Man kann nun auf verschiedene Weise verfahren, um den Stickstoffgehalt der Materie nach dem ausgemittelten Volumverhältnisse zu berechnen, vorausgesetzt, die Quanti-

tät der Kohlensäure, welche ein gewisses Gewicht der Materie liefert, sey bekannt. Entweder verwandelt man die erhaltene Kohlensäure in Volum, und dividirt dieses durch die erhaltene Verhältnisszahl; das Product drückt die entsprechende Menge Stickgas im Volum aus. Z. B. 0,100 Grm. Caffeïn liefern bei der Verbrennung dem Gewicht nach 0,180 Grm. Kohlensäure. Das Gasgemenge, welches dieser Körper bei der Verbrennung liefert, enthält Stickstoff und Kohlensäure im Volumverhältniss wie 1 : 4. 1000 Kubikcentimeter Kohlensäure wiegen nun 1,97978 Grm., 0,180 Grm. Kohlensäure entsprechen mithin 91,85 Kubikcentimeter; dividirt man nun diese Zahl durch 4, so erhält man 22,85 Kubikcentimeter, welche sich zu 91,85, wie 1 : 4 verhalten. Diese 22,85 Kubikcentimeter berechnet man als Stickstoff; man weifs, dass 1000 Kubikcentimeter 1,26 Grm. wiegen; danach enthalten 100 Th. Caffeïn 28,834 Stickstoff und 49,796 Kohlenstoff.

Dieser weitläuftigen Berechnung kann man sich überheben, wenn man sich erinnert, dass 1 Volum Kohlensäure einem Atom Kohlenstoff, und 1 Volum Stickgas zwei Atomen Stickstoff entspricht. Da die Menge des Kohlenstoffs und das Volumverhältniss der Verbrennungsproducte bekannt sind, berechnet man den Stickstoff aus den Atomgewichten.

Nach der Kohlenstoffbestimmung enthält das Caffeïn 49,796 pCt. Kohlenstoff; Stickstoffgas und Kohlensäure lieferte dieser Körper im Volumverhältniss wie 1 : 4, er enthält mithin 2 At. Stickstoff auf 4 At. Kohlenstoff.

49,796 verhält sich nun zu x, wie $4 \times 76{,}437$ (das Atomgewicht des Kohlenstoffs) zu $2 \times 88{,}518$ (das Atomgewicht des Stickstoffs). $49{,}796 : x = 305{,}748 : 177{,}036$, woraus

$$x = \frac{49{,}796 \times 177{,}036}{305{,}748} = 28{,}834 \text{ pCt. Stickstoff.}$$

Die beschriebene qualitative Bestimmung gewährt eine vollkommene Sicherheit und ist scharf und genau für alle stickstoffhaltigen Körper, in denen der Stickstoff sich zum Kohlenstoff in keinem kleineren Verhältniss, als wie 1 : 8 befindet.

Zur Controle dieses qualitativen Verfahrens kann man den

Stickstoff vermittelst des folgenden Apparates (Taf. II., Fig. 11) quantitativ bestimmen.

Er besteht in einem Cylinder mit einem Fuſs Fig. 11, *A*, in welchen drei Korkringe (Taf. II., Fig. 12), der eine auf dem Boden, die anderen bei *m* und *n* eingekittet sind; sie dienen dazu, die kleine graduirte Glocke *B* in ihren Bewegungen zu schützen. Die Röhre *C*, durch welche das Gas in die Glocke einströmt, hat zwei senkrechte parallele Schenkel, deren aufsteigender dieselbe Länge wie die Glocke besitzen muss, während der andere auſserhalb der Glocke durch die beiden Oeffnungen in den Korkringen geht. (Fig. 12, *X*.) Die Leitungsröhre wird nun in den Cylinder gebracht, die graduirte Glocke bis auf den Boden *o* aufgesetzt, und der Cylinder mit Quecksilber gefüllt. Die Glocke und Leitungsröhre werden beide durch den Halter *D* in ihrer Stellung so befestigt, dass sie durch das Quecksilber nicht wieder herausgedrückt werden können. Der Arm δ des Halters lässt sich an dem Stabe auf und ab bewegen, und kann vermittelst der Schraube in jeder beliebigen Höhe festgehalten werden. An der Leitungsröhre *C* befestigt man vermittelst eines Kautschuckröhrchens die kurze Röhre *E*; sie hat keinen anderen Zweck, als den Apparat etwas beweglich und weniger zerbrechlich zu machen. Die letztere lässt sich vermittelst eines Korkes mit der Verbrennungsröhre luftdicht verbinden.

Die Substanz ist gewogen und auf die bei früheren Operationen beschriebene Weise in die Verbrennungsröhre gebracht worden. Ehe man diese Röhre mit glühenden Kohlen umgiebt, versichert man sich, ob alle Verbindungen vollkommen schlieſsen. Man hebt die Glocke in die Höhe, so dass das Quecksilber inwendig um einen Zoll höher steht, als auſserhalb, und notirt sich seine Stellung; bleibt sie während einer Viertelstunde unverändert, so ist keine Luft bei α oder β eingedrungen; man kann sodann die Verbrennung beginnen. Vor derselben wird das Quecksilber in dem Cylinder innerhalb der Glocke mit dem äuſseren ins Niveau gebracht, und sowohl das Volum der in der Glocke befindlichen Luft, als auch ihre Temperatur und der Barometerstand notirt.

Das Gas, was sich während der Verbrennung entwickelt, tritt in die graduirte Glocke und treibt das Quecksilber heraus; indem man aber den hölzernen Arm an dem Stabe aufwärts gleiten lässt, kann man das Quecksilber stets auf seinem ersten Standpunkte erhalten.

Der Gasleitungsröhre muss durch einen zweiten Halter in dem Quecksilber eine feste Stellung gegeben werden; er ist in der Figur nicht angegeben, um die Zeichnung nicht zu überladen.

Ist die Verbrennung vollendet, d. h. bemerkt man keine Volumvermehrung mehr in der Glocke, so entfernt man die Kohlen und lässt den Apparat erkalten. Der Quecksilberstand, der sich beim Erkalten ändert, wird ins Niveau gebracht, die Temperatur und der Barometerstand beobachtet und das erhaltene Gasvolum gemessen. Man zieht nun, um das wahre Volum der entwickelten Gase zu haben, von dem ganzen Gasvolum das Volum der Luft ab, welches vor der Verbrennung in der Glocke enthalten war, und reducirt es auf 0° und 28″ Barometerstand, vorausgesetzt, dass sich beide vor und nach dem Versuch nicht geändert haben, in welchem Fall diese Reduction mit jedem besonders vorgenommen werden muss.

Man kennt nun die Summe der Volumina des Stickgases und der Kohlensäure von einem bekannten Gewicht der Substanz, man kennt ferner aus der vorhergegangenen Kohlenstoffbestimmung die Menge der Kohlensäure; man berechnet sie auf das nämliche Gewicht in Volum und zieht dieses, um die Menge des Stickstoffs zu haben, von dem erhaltenen Gasvolum ab; was übrig bleibt ist Stickgas, was in Gewicht verwandelt wird. Das Volum des Stickgases muss zu dem der Kohlensäure in einem einfachen und zwar dem nämlichen Verhältniss stehen, wie in der qualitativen Analyse; weichen beide von einander merklich ab, so ist die Analyse nach der einen oder anderen Methode falsch, sie muss wiederholt werden.

Z. B. 0,100 Grm. Caffeïn liefern, in diesem Apparate verbrannt, bei 0° und 28″ B. 114,06 C. C. Gas. Dieselbe Quantität giebt, in dem Apparat Fig. 18, Taf. I. verbrannt, 0,180 Grm. Kohlensäure, entsprechend bei 0° und 28″ B. 91,21 C. C.;

0,100 Caffeïn geben also 114,06 — 91,21 = 22,85 C. C. Stickgas, oder 28,836 pCt.

Die Menge der Substanz, welche mit diesem Apparate analysirt werden kann, richtet sich nach dem Rauminhalt der Glocke; man muss für jedes Procent Stickstoff und Kohlenstoff ein Kubikcentimeter Raum in der Glocke rechnen, und aufserdem noch einen Spielraum von 15 — 20 Kubikcentimetern für die Volumsänderungen vor und nach der Verbrennung lassen. Fasst die Glocke z. B. nur 100 Kubikcentimeter, so lässt sich damit nur das Gas von 60 Milligrm. Caffeïn und nur von 90 bis 100 Milligrm. Morphin messen, vorausgesetzt, dass vor der Verbrennung 15 C.C. Luft in der Glocke enthalten waren. Gewöhnlich fassen diese Glocken 200 bis 250 C.C.; aber man sieht leicht ein, dass in allen diesen Fällen die Mengen der analysirten Substanzen sehr klein sind und dass die Fehler der Operation oder der Beobachtung unter allen Umständen auf den erhaltenen Stickstoff einen grofsen Einfluss haben, so dass, wenn der Stickstoffgehalt der Substanz an und für sich sehr klein ist, dieser Apparat ganz aufhört, genaue und zuverlässige Resultate zu geben.

Eine Hauptfehlerquelle ist hierbei das Weichwerden der Röhre durch eine zu grofse Hitze bei der Verbrennung, wodurch sie ihre Form verliert, was natürlich auf das Gasvolum der Glocke Einfluss hat; dies geschieht besonders leicht, wenn der Druck des Quecksilbers in der Glocke nicht mit Sorgfalt regulirt wird. Es ist zweckmäfsig, den unteren Theil der Röhre zur Hälfte mit einem dünnen Kupferbleche in Form einer Rinne zu umgeben, was man mit einer Lage feinen Kohlenpulvers bedeckt, um das Anschmelzen zu verhüten. Am besten dient hierzu ein Platinblech von der Länge der Röhre und nicht breiter, als nöthig ist, um sie vor dem Biegen zu schützen.

Directe Bestimmung des Stickstoffs. Bei Materien, deren Stickstoffgehalt sehr gering ist, wird die ganze Quantität des bei der Verbrennung gebildeten Stickgases in einer einzigen Operation ausgemittelt. Man bedient sich dazu des Apparates Fig. 11 *a*, dem man die folgende Einrichtung

giebt. An das verschlossene Ende einer 18 Zoll langen Verbrennungsröhre bringt man eine Lage von trocknem Kalkhydrat von 2 bis $2^{1}/_{2}$ Zoll Länge; das Gewicht desselben muss wenigstens 4 bis 5 Grm. betragen. Auf dieses Kalkhydrat füllt man 1 Zoll Kupferoxyd, sodann das Gemenge der Substanz mit Kupferoxyd; die anderen Abtheilungen Fig. 11 *b* bezeichnen das Kupferoxyd, was zum Nachspülen des Gemenges dient; auf dieses kommt reines Kupferoxyd, zuletzt Kupferspäne.

Die Verbrennungsröhre wird mit einer anderen in der Form einer grofsen Chlorcalciumröhre mit zwei Kugeln verbunden; die Kugel α ist leer, die andere und der daranstofsende weitere Theil sind mit trocknem Kalihydrat angefüllt. Durch eine Kautschuckröhre wird nun diese Vorrichtung, nachdem sie in den Ofen gelegt worden, mit der Gasleitungsröhre und dem Gasometer Fig. 11 *a* verbunden und die Verbrennung wie gewöhnlich vorgenommen. Wenn die Absorptionsröhre 12 Zoll lang, die Kugel 1 Zoll und die weitere Röhre 4 Linien im Durchmesser hat, so fasst sie etwa 30mal mehr Kali, als zur Absorption aller gebildeten Kohlensäure erforderlich ist. In die graduirte Röhre tritt demnach nur Stickgas.

Wenn zu Ende der Verbrennung das Kalkhydrat in schwaches Glühen gebracht wird, so verwandelt sich das darin enthaltene Wasser in Dampf, und treibt alle Kohlensäure vor sich her in die Absorptionsröhre. Nach dem Erkalten enthält die Verbrennungsröhre nur Wasserdampf, der sich verdichtet; geringe Spuren von noch vorhandener Kohlensäure werden von dem ätzenden Kalke aufgenommen.

Vor der Verbrennung hatte man in der graduirten Röhre ein bekanntes Volumen Luft; nach derselben hat sich ihr Volumen vergröfsert. Diese Zunahme drückt genau die Menge des hinzugekommenen Stickgases aus; sie wird gemessen und nach der Reduction auf 0 und den Normalbarometerstand in Gewicht berechnet.

Dieser Apparat ist mit einem constanten Fehler behaftet, welcher nicht vermieden werden kann; man erhält nämlich stets etwas weniger Stickstoff, was ohne Zweifel daher rührt, dass

der Sauerstoff der Luft in der Verbrennungsröhre Antheil an der Verbrennung nimmt. Durch eine Reihe von mit aller Sorgfalt angestellten Analysen stickstoffhaltiger Substanzen von bekannter Zusammensetzung sind die Grenzen dieses Fehlers ausgemittelt worden, und wenn man zu dem erhaltenen Stickstoff Ein Procent hinzurechnet, so drückt die erhaltene Stickstoffmenge genau die Quantität des Stickstoffs in der Substanz aus.

Bei Anwendung des folgenden Apparates fällt der Stickstoffgehalt der Substanz stets etwas zu hoch aus, und zwar beträgt der Ueberschuss von guten Analysen 1 bis 1½ C. C. von dem ganzen erhaltenen Volumen; wenn sich Stickstoffoxyd gebildet hat, ist dieser Fehler gröſser. Zwei Analysen eines stickstoffhaltigen Körpers, angestellt nach der so eben beschriebenen Methode und mit dem folgenden Apparate, geben, wenn man das Mittel beider nimmt, den Stickstoffgehalt der Substanz mit aller bis zetzt erreichbaren Genauigkeit. Man wählt eine Verbrennungsröhre von 24 Zoll Länge, bringt in diese eine Lage kohlensaures Kupferoxyd von 6 Zoll Länge, von dem verschlossenen Ende an gerechnet, hinein, füllt auf diese 2 Zoll lang reines Kupferoxyd, sodann das Gemenge der Substanz mit Kupferoxyd, dann eine Lage reines Kupferoxyd; zuletzt kommt eine Lage Kupferspäne. In Fig. 13, Taf. II., sind diese Lagen angegeben. Die Verbrennungsröhre wird mit der dreischenkligen Röhre Fig. 14 vermittelst eines Korkes verbunden; der Kork wird auſserhalb mit geschmolzenem Siegellack überzogen; der eine Schenkel steht mit der Handluftpumpe Fig. 13 *a*, *B* der andere mit einer 30 Zoll langen gebogenen Glasröhre *A*, welche in eine kleine Wanne *D* mit Quecksilber taucht, vermittelst Kautschuckröhren in Verbindung. Die dreischenklige Röhre Fig. 14 ist bei α etwas ausgezogen. Man macht nun den Apparat luftleer, das Quecksilber steigt bis 27 Zoll; bleibt sein Stand nicht unverändert, so schlieſst eine der Verbindungen nicht. Man stellt nun einen Schirm über das reine Kupferoxyd bei *n*, Fig. 13 *b*, und umgiebt das kohlensaure Kupferoxyd mit 2 bis 3 glühenden Kohlen; es entwickelt sich sogleich reine Kohlensäure, das Quecksilber fällt, sie tritt aus der Oeffnung der Röhre aus. Man macht zum zweiten Male den Apparat

luftleer, fährt mit der Entwicklung der Kohlensäure fort, und wiederholt dies 4 — 5mal, jedenfalls so oft, bis die Gasblasen, die sich aus der Oeffnung der Röhre *A* entwickelten, bis auf eine kaum bemerkbare Luftblase verschwinden, wenn sie in einer kleinen mit Kalilauge angefüllten Glasröhre aufgefangen werden. Alle atmosphärische Luft ist nun aus dem Apparate vollkommen entfernt. Man schmilzt nun den bei α ausgezogenen Theil der dreischenkligen Röhre Fig. 14 mit einer Spirituslampe ab, und entfernt die *S*förmige Verbindungsröhre *C* sammt der Luftpumpe; hierauf befestigt man durch den Halter *A* Fig. 15 über der Oeffnung der Gasleitungsröhre eine graduirte Glasröhre von etwa 100 C.C. Inhalt, halb mit Kalilauge, halb mit Quecksilber gefüllt, und schreitet nun zur Verbrennung der Substanz, wie früher angeführt; es entwickelt sich Stickstoff und Kohlensäure, welche letztere von dem Kali absorbirt wird; in der Röhre sammelt sich also nur Stickgas.

Wenn die Verbrennung der Substanz bis *n* (Fig. 13 *b*) vorgeschritten, also beendigt ist, so enthält das Gas, was den inneren Raum des Apparates einnimmt, noch eine Quantität Stickstoff, welche in die graduirte Röhre Fig. 15, *B* geführt werden muss. Die eine Hälfte des kohlensauren Kupferoxyds hat gedient, um die atmosphärische Luft zu entfernen, die andere Hälfte, welche zurückgeblieben, dient nun, um das Gasgemenge in die graduirte Röhre zu treiben. Man umgiebt den hinteren Theil der Verbrennungsröhre mit Kohlen, und lässt etwa noch 3 — 400 Kubikcentimeter Gas sich entwickeln und in die graduirte Röhre treten; die Kohlensäure des kohlensauren Kupferoxyds treibt die Verbrennungsproducte vor sich her in die graduirte Röhre.

Nachdem nun in der graduirten Röhre, besonders wenn sie bewegt wird, keine Absorption mehr bemerkbar ist, schliefst man die Glocke mit einer aufgeschliffenen Glasscheibe und trägt sie in ein grofses Gefäfs mit Wasser. Quecksilber und Kalilauge treten heraus, ihr Raum wird vom Wasser eingenommen.

Das Gas wird nach Notirung des Barometer- und Thermometerstandes gemessen, der Einfluss der Tension des Wassers

auf das Volumen des Gases in Rechnung genommen, auf 0° und 28″ Druck reducirt, und das Stickstoffgas in Gewichten berechnet.

Berzelius meint, man könne die Luftpumpe ganz entbehren, wenn man vor der Verbrennung eine Zeitlang Kohlensäure durch die Verbrennungsröhre leitet, so dass hierdurch die atmosphärische Luft entfernt würde. Wenn man nicht groſsen Irrthümern sich aussetzen will, so darf man ihre Anwendung nicht auſser Acht lassen; denn die in den Poren des Gemenges befindliche Luft wird hierdurch nicht entfernt, sie beträgt 8 bis 9 Kubikcentimeter bei dem gewöhnlichen Volum der Mischung, und dies ist oft mehr, als das Stickgas, was 5 — 600 Milligrm. mancher Substanzen liefern.

Mitscherlich schlägt vor, die Mischung ohne kohlensaures Kupferoxyd in die Verbrennungsröhre zu bringen, luftleer zu machen, die Verbrennung wie gewöhnlich vorzunehmen, und alles Stickgas und die Kohlensäure in einer Glocke aufzufangen, das Volum zu messen, und durch Kalihydrat die Kohlensäure zu absorbiren. Das Verhältniss beider erhalte man dadurch dem Maſse nach, woraus sich das Gewicht des Stickstoffs berechnen lasse.

Wenn man sich erinnert, dass bei der ersten Einwirkung des Feuers auf jede organische Materie sich flüchtige Producte entwickeln, welche erst dann vollkommen verbrennen, wenn sie langsam über glühendes Kupferoxyd geleitet werden, und man erwägt, dass beim Verbrennen in einem luftverdünnten Raume die entwickelten Gase sich mit groſser Schnelligkeit darin verbreiten, so hat man bei dieser Vorrichtung im Anfange eine unvollkommene Verbrennung derselben zu gewärtigen. Hierbei bleibt ferner in den Röhren eine gewisse Quantität Stickstoff zurück, welcher nicht in Rechnung gebracht wird, und das Volum des Kalihydrats muss abgeschätzt und von dem Volum des Stickgases abgezogen werden. Dieser Vorschlag ist aus der Analyse der Harnsäure hervorgegangen; allein für diesen stickstoffreichen Körper hat man diesen Apparat nicht nöthig; er

möchte kaum bei Körpern, welche wenig Stickstoff enthalten, zu empfehlen seyn.

Der beschriebene Apparat lässt sich ebenfalls brauchen zur Verbrennung von Körpern im luftleeren Raume, in der Absicht, um durch die qualitative Analyse des Gasgemenges die relativen Verhältnisse der Kohlensäure und des Stickstoffs zu erfahren, und zwar mit Ausschluss der atmosphärischen Luft, welche den Apparat erfüllt. Hierbei wird, wie sich von selbst versteht, die Anwendung von kohlensaurem Kupferoxyd unterlassen. Man kann sich aber auf die erhaltenen Verhältnisse bei Körpern, welche sehr wenig Stickstoff enthalten, auch wenn mit aller Sorgfalt verfahren ist, nicht mit Sicherheit verlassen.

Man darf nicht versäumen, bei allen Stickstoffbestimmungen die Genauigkeit der Gewichte, welche man zum Abwägen anwendet, einer scharfen Prüfung zu unterwerfen. Es ist, wie man weifs, gleichgültig für Analysen anderer Art, ob die Gewichte genau sind oder nicht, vorausgesetzt, dass sie unter einander übereinstimmen; wenn aber der Gramm und die Unterabtheilungen desselben, mit denen man die Substanzen abwägt, unrichtig sind, so hat man bei den Reductionen der Gase auf richtige Gewichte stets nicht unbeträchtliche Differenzen zu gewärtigen.

Controlen für organische Analysen.

Nachdem nun in dem Vorhergehenden alle Vorsichtsmaſsregeln beschrieben worden sind, welche die Erreichung eines guten Resultates verbürgen, sind noch einige Verfahrungsweisen zu berühren, welche als Controlen für die Kohlenstoff- und Stickstoffbestimmungen zuweilen in Anwendung kommen.

Bei Körpern, deren Atomgewicht klein ist, in welchen also die Anzahl der Atome der Elemente in einem sehr einfachen Verhältnisse zu einander steht, hat man keine weitere Controle, als die genaue Bestimmung des Atomgewichts, nöthig. Ganz anders verhält es sich aber bei Körpern, deren Atomgewicht

beträchtlich ist; bei diesen beträgt zuweilen eine schwache Differenz in den Atomgewichtsbestimmungen mehr als $\frac{1}{2}$ At. Kohlenstoff, und oft mehr als 3 At. Wasserstoff; bei dieser Art von Körpern sind die folgenden Hülfsmittel nicht zu vernachlässigen.

Controlen für den Kohlenstoff. Wenn sich der Körper mit einer stickstoffhaltigen Materie verbinden lässt, z. B. mit Ammoniak oder mit Salpetersäure, so giebt die Verbrennung dieser Verbindungen, in welcher die Quantität der stickstoffhaltigen Materie bekannt ist, durch das erhaltene Verhältniss des Stickgases zur Kohlensäure, eine scharfe Controle für den Kohlenstoff. Die Volumina der beiden Gase müssen sich verhalten, wie die Aequivalente des Stickstoffs und des Kohlenstoffs.

Eine zweite Controle des Kohlenstoffs einer Säure mit hohem Atomgewicht erhält man, wenn man eins ihrer Salze verbrennt, dessen Basis die Kohlensäure beim Glühen mit Kupferoxyd nicht fahren lässt, z. B. mit Baryt. Man erhält weniger Kohlensäure, als wenn die Substanz für sich verbrannt worden wäre, und zwar unter allen Umständen 1 At. Kohlenstoff weniger. Die Kohlensäure, welche mit der Basis verbunden bleibt, kann man berechnen; ihre Quantität muss sich zu der erhaltenen Kohlensäure verhalten, wie 1 zu der übrigen Anzahl der Atome des Kohlenstoffs der Säure. Beide zusammen addirt, müssen die Anzahl der Atome des Kohlenstoffs in der Substanz ausdrücken. Z. B. in dem amygdalinsauren Baryt enthält die Säure 40 At. Kohlenstoff; sie giebt bei der Verbrennung eine gewisse Quantität Kohlensäure, welche sich zu der der zurückgebliebenen Kohlensäure des kohlensauren Baryts verhält, wie 39 : 1. Beide zusammen addirt, geben 40. Auf eine ähnliche Art sind die Atomgewichte aller fetten Säuren zu controliren.

Controlen für den Wasserstoffgehalt. Bei den organischen Basen lässt sich der Wasserstoffgehalt derselben controliren, wenn man ihre Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure verbrennt; da die Salzsäure bei der Verei-

nigung mit diesen Basen keine Zersetzung erleidet, so muss das erhaltene Wasser, auf das Gewicht der Substanz berechnet, stets um 2 Atome, nämlich um den Wasserstoffgehalt der Salzsäure, gröfser seyn. Dasselbe gilt für Säuren, die sich mit Ammoniak verbinden lassen und deren Ammoniakverbindung man der Verbrennung unterwirft. Bei Körpern wie Talgsäure, Oelsäure und ähnlichen bleibt stets eine Unsicherheit in der Wasserstoffbestimmung; man muss hier diejenige Anzahl der Atome wählen, welche am genauesten mit dem Minimum des erhaltenen Wasserstoffs am nächsten stimmt. Das sicherste Mittel, sich hier Gewissheit zu verschaffen, liegt in der Zerlegung des Körpers in mehrere neue, und in der Analyse der Producte, die daraus hervorgehen. Der Wasserstoffgehalt der Producte muss in einer bestimmten, nachweisbaren Beziehung zu dem Wasserstoffgehalt des Körpers stehen, aus denen sie hervorgegangen sind. Lässt sich diese Beziehung nicht nachweisen, so bleibt die Ungewissheit.

Bestimmung der Anzahl der Atome der Elemente in einer organischen Verbindung.

Die bis jetzt beschriebenen Verfahrungsweisen geben die Zusammensetzung der analysirten Materien in einem bekannten Gewicht derselben, über die Anzahl der Atome der Elemente der Verbindung liefern sie hingegen keinen Aufschluss. Ueber die relative Anzahl derselben kann man sich allerdings nicht täuschen, wenn es gelingt, den Körper in Producte von bekannter Zusammensetzung zu zerlegen; aber dies ist bis jetzt nur bei wenigen in Anwendung gebracht worden, und die Ausmittelung des Gewichtsverhältnisses, in welchem sich der Körper mit dem bekannten Atomgewicht eines andern verbindet, bleibt immer das wichtigste Hülfsmittel zur Erforschung der wahren Zusammensetzung und zur Controle der durch die Analyse gefundenen Zahlen.

Ist der Körper eine Säure, so bestimmt man ihr Atomgewicht durch die Analyse von einem ihrer Salze; am besten dient dazu ihre Verbindung mit Silber, Bleioxyd oder Baryt. Silbersalze sind, wenn sie sich darstellen lassen, allen anderen vorzuziehen; sie sind immer wasserfrei und hinterlassen nach dem Glühen reines metallisches Silber, aus welchem sich das Atomgewicht leicht berechnen lässt. Manche Silbersalze verpuffen beim Erhitzen; diese muss man durch Verwandlung des Silberoxyds in Chlorsilber analysiren. Man hat Befeuchtung des trocknen Salzes mit Terpenthinöl und Anzünden desselben empfohlen, um das Verpuffen zu verhindern; allein kleesaures, fumarsaures und andere Silbersalze verpuffen demungeachtet; es entspricht jedenfalls nur in sehr wenigen Fällen seinem Zweck.

Berzelius analysirt die Bleiverbindungen auf eine sehr bequeme und expeditive Weise. Er legt sie in ein Porzellanschälchen, erhitzt sie rasch nahe am Rande, wo sich die Verbindung meistens entzündet und fortglimmt, bis dass man zuletzt nichts darauf hat, als ein Gemenge von Bleioxyd mit Metall. Nachdem man sein Gewicht genommen, wird es mit Essigsäure befeuchtet, sodann mit Wasser, zu Ende mit Weingeist durch Decantiren ausgewaschen, und wieder getrocknet. Der Verlust ist Bleioxyd, die Gewichtszunahme des Schälchens metallisches Blei.

Bei der Darstellung der Verbindungen mit Bleioxyd hat man ganz besondere Rücksicht auf die Eigenschaft unlöslicher Bleisalze, sich mit sonst löslichen Salzen zu verbinden, welche in der Flüssigkeit enthalten seyn können und die mit niederfallen, zu nehmen.

Bildet eine Säure ein saures und ein neutrales, oder ein neutrales und basische Verbindungen, so geben die Analysen derselben neue Anhaltpunkte zur Feststellung des wahren Atomgewichts; doch Alles, was hierüber gesagt werden könnte, versteht sich bei der Bekanntschaft mit der allgemeinen chemischen Analyse von selbst.

Barytverbindungen eignen sich sehr gut; bei Körpern

mit hohem Atomgewicht geben Kalksalze leicht zu bemerkbaren Irrthümern Veranlassung.

Die Verbrennung der Säure für sich und eines ihrer wasserfreien Salze entscheidet über ihren Wassergehalt und über die Quantität ihres Hydratwassers.

Bestimmung des Kristallwassers der Salze ist für die organische Analyse von Wichtigkeit; wo es nur immer geschehen kann, darf man sie nicht vernachlässigen.

Die Sättigungscapacität der organischen Basen bestimmt man mit Hülfe des Fig. 1 und 2, Taf. I., beschriebenen Apparates. In den weiteren Theil legt man die organische Basis, leitet, nachdem ihr Gewicht im trocknen Zustande bekannt ist, bei *a* trocknes salzsaures Gas hinein. Sie verbinden sich leicht, schnell und unter Erwärmung damit; manche schmelzen hierbei, andere bleiben porös; jedenfalls bleibt der Verbindung eine gewisse Quantität Salzsäure, welche nicht zu ihrer Zusammensetzung gehört; sie muss entfernt werden. Für diesen Zweck verfährt man ganz so, wie wenn man die Verbindung austrocknen wollte; der Apparat wird mit siedendem Wasser umgeben und so lange Luft hindurchströmen lassen, bis sich sein Gewicht nicht mehr ändert. Die Gewichtszunahme des Apparates ist die mit der Basis in Verbindung getretene Salzsäure.

Hält man es für nöthig, sich Gewissheit zu verschaffen, ob bei der Verbindung der Base mit der Säure nicht eine gewisse Portion Wasser hinweggegangen ist, wodurch nach diesem Verfahren das Gewicht der Salzsäure zu klein ausfällt, so muss ein bekanntes Gewicht des Salzes in Wasser gelöst und die Salzsäure als Chlorsilber bestimmt werden. (S. Chlor, Bestimmung desselben.)

Manche organische Körper vereinigen sich, ohne gerade Säuren zu seyn, mit Bleioxyd; durch die Aufnahme desselben wird zuweilen eine gewisse Portion Wasser abgeschieden, was diese Substanzen durch Wärme allein nicht abgeben; jedenfalls erfährt man durch die Analyse dieser Verbindungen und der der reinen Substanz Alles, was man in Beziehung auf die Anzahl der Atome der Elemente erfahren will.

Andere Substanzen gehen weder mit Säuren noch mit Metalloxyden Verbindungen ein; sie vereinigen sich aber im kristallisirten Zustande mit Wasser, dessen Bestimmung alsdann mit äufserster Sorgfalt vorgenommen werden muss. Man berechnet daraus mit derselben Sicherheit das einfache, halbe, doppelte etc. Atomgewicht der Substanz; dies hängt natürlich von der Anzahl der Atome des Wassers ab, das die Substanz aufnimmt.

Beispiele. Zusammensetzung der Amygdalinsäure. — Bestimmung des Atomgewichts der Säure. — 1,089 amygdalinsaurer Baryt liefert, durch Schwefelsäure zersetzt, 0,234 schwefelsauren Baryt. Das Atomgewicht des schwefelsauren Baryts ist 1458,05, man erhält mithin das Atomgewicht des amygdalinsauren Baryts durch die Proportion:

$$0{,}234 : 1{,}089 = 1458{,}05 : x = 6783{,}37.$$

Controle. 1,002 Barytsalz liefern 0,182 kohlensauren Baryt. Daraus ergiebt sich das Atomgewicht des Salzes = 6790,00; im Mittel = 6786,68.

0,668 Grm. desselben Salzes liefern 1,068 Grm. Kohlensäure, mithin 158,88 pCt. Kohlensäure; 0,7235 Grm. liefern 1,148 Kohlensäure, mithin 158,6 pCt. Kohlensäure. 100 Th. geben daher im Mittel 159,24 Kohlensäure.

0,668	Grm. geben ferner	0,302 Wasser
0,7235	- - -	0,326 -
1,3915		0,628

Bei der Verbrennung des Barytsalzes mit Kupferoxyd ist kohlensaurer Baryt zurückgeblieben, dessen Kohlenstoff mit in Rechnung gebracht werden muss. Aus obiger Analyse ergiebt sich, dass 100 Th. amygdalinsaurer Baryt nach dem Glühen hinterlassen: 18,17 kohlensauren Baryt. Diese enthalten 4,0718 Kohlensäure, im Ganzen also 159,24 + 4,0718 = 163,3118 Kohlensäure.

Man berechnet nun die erhaltenen Resultate auf 100 Th. amygdalinsauren Baryt; was an 100 fehlt, ist Sauerstoff. Aus

den obigen Resultaten ergiebt sich, dass 100 Th. Barytsalz enthalten:

Kohlenstoff	45,157
Wasserstoff	5,014
Baryt	14,098
Sauerstoff	35,731
	100,000

Um nun die Constitution der Säure, und damit die Anzahl der Atome ihrer Elemente, zu finden, berechnet man, wie viel Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in der Summe der Atomzahlen aller Elemente, d. h. in dem ausgemittelten Atomgewicht, enthalten ist.

100 Th. amygdalinsaurer Baryt enthalten:

45,157	mithin	6786,68	3064,660	Kohlenstoff
5,014	-	6786,68	340,284	Wasserstoff
14,098	-	6786,68	956,706	Baryt
35,731	-	6786,68	2424,948	Sauerstoff
			6786,598	

3064,660 ist die Summe der Atome des Kohlenstoffs in einem Atomgewicht des Salzes; wird sie mit dem Gewicht von 1 At. Kohlenstoff dividirt, so erhält man die Anzahl der Atome Kohlenstoff =

$\frac{3064,66}{76,437}$ . . . . = 40,09 At. Kohlenstoff,

$\frac{340,284}{6,2398}$ Gewicht v. 1 At. Wasserstoff . . . . = 54 At. Wasserstoff,

$\frac{956,706}{956,88}$ Gewicht v. 1 At. Baryt . . . . = 1 At. Baryt,

$\frac{2424,948}{100}$ Gewicht v. 1 At. Sauerstoff . . . . = 24 At. Sauerstoff;

die Formel für das Salz ist mithin: $C_{40}\ H_{54}\ O_{24}$, Ba O.

Die Vergleichung der procentigen Zusammensetzung, welche die Formel giebt, mit den Zahlen, welche durch die Analyse

erhalten wurden, zeigt nun, wie weit das Resultat des Versuches sich der theoretischen Zusammensetzung nähert.

			auf 100 Th. berechnet.
40 At. Kohlenstoff . . .	=	3057,480	45,28
54 At. Wasserstoff . . .	=	336,949	4,99
1 At. Baryt	=	956,880	14,17
24 At. Sauerstoff . . .	=	2400,000	35,56
Atomgewicht nach der Formel	=	6751,309	100,00

Der gewöhnliche Gang der Berechnung der Anzahl der Atome der Elemente in einer analysirten organischen Materie ist bei allen ganz so, wie in dem angeführten Beispiel auseinandergesetzt wurde; die Formel, zu der man gelangt, ist der nächste Ausdruck der durch den Versuch gefundenen Zahlen; die Richtigkeit derselben muss nun einer strengen Prüfung unterworfen werden.

Dem Anschein nach stimmt das gefundene Resultat mit dem theoretischen so nahe, als sich nur wünschen lässt, überein; dies ist, den Wasserstoff ausgenommen, bei allen anderen Elementen eine hinreichende Bürgschaft ihrer Richtigkeit; allein bei diesem, wenn man sich erinnert, was über die Bestimmung des Wasserstoffs früher gesagt ist, beweist diese vollkommene Uebereinstimmung, dass die Materie weniger Wasserstoff enthält, als die Formel angiebt.

Es ist erwähnt worden, dass bei Körpern von hohem Atomgewicht die Wasserstoffbestimmung einer Correction unterworfen werden muss; dies ist bei der erwähnten Analyse nicht geschehen.

Zieht man aber von dem in jeder Analyse erhaltenen Wasser 6 Milligrm., als der Substanz nicht angehörend, von 628 Wasser also 12 Milligrm., ab, so bleiben 0,616 Grm. Wasser, wonach sich für 100 Th. amygdalinsauren Baryt nur 4,91 Wasserstoff, also weniger, als die Formel giebt, berechnet. Nach der Formel $C_{40}\ H_{52}\ O_{24}$ Ba O enthält dieses Salz 4,81 pCt. Wasserstoff, und dieser Gehalt stimmt mit dem corrigirten so nahe, als man bei Versuchen dieser Art nur erwarten kann.

Aus alle diesem kann mit genügender Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, dass die Amygdalinsäure nicht über 52 Atome Wasserstoff enthält, dass demnach das Atomgewicht des Salzes nur 6738,829 beträgt.

Was den Kohlenstoff betrifft, so müssen die Gränzen der Beobachtungsfehler aufgesucht und verglichen werden.

Es ist klar, dass in dieser Analyse die Fehler in der Beobachtung den Kohlenstoffgehalt vermindern. Wenn das Salz bei einem Atomgewicht von 6786,68 nur 39 At. Kohlenstoff enthielte, so würde seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{39}\ H_{54}\ O_{25}$, Ba O ausgedrückt werden müssen. Diese Formel giebt für das Atomgewicht des Salzes die Zahl 6874,872, welche dem gefundenen noch näher steht, als das oben berechnete; aber darnach würden 100 Th. Salz nur 43,35 pCt. Kohlenstoff geben dürfen. Darnach entspricht ein Unterschied von $1^3/_4$ pCt. Kohlenstoff einem Atom Kohlenstoff in der theoretischen Zusammensetzung, und es ist leicht zu bemerken, dass das Maximum des Verlustes nicht über 0,87 pCt. Kohlenstoff, d. h. nicht über $^1/_2$ At. Kohlenstoff, betragen darf, wenn das Resultat nicht zweifelhaft seyn soll.

Zieht man von dem Atomgewicht des Salzes das Gewicht von 1 At. Baryt ab, so erhält man das Atomgewicht der Säure 6738,829 — 956,88 = 5782,049, woraus sich ihre procentige Zusammensetzung berechnen lässt.

Bei der Berechnung und Controle der Analyse einer organischen Base wird das Atomgewicht durch die Quantität Säure bestimmt, mit welcher die Basis eine constante Verbindung bildet; sonst wird genau nach der beschriebenen Weise verfahren.

Die Anzahl der organischen Substanzen, welche mit keiner andern von bekanntem Atomgewicht Verbindungen eingehen, deren Zusammensetzung sich also nicht controliren lässt, ist aufserordentlich klein; bei diesen muss man sich begnügen, das Atomenverhältniss ihrer Bestandtheile aufzusuchen und in der einfachsten Form auszudrücken. Mannazucker gehört z. B. zu dieser Art von Körpern. 2,735 Grm. lieferten durch die Ver-

brennung 4,097 Grm. Kohlensäure und 1,770 Grm. Wasser. Dies giebt für die Zusammensetzung in 100 Theilen:

Kohlenstoff	39,7259
Wasserstoff	7,7210
Sauerstoff	52,5531
	100,0000

Wenn man das Atomgewicht des Mannits = 100 setzt, so würde $\frac{39,7259}{76,437}$ die Anzahl der Atome des Kohlenstoffs, $\frac{7,7210}{6,2398}$ die Anzahl der Atome des Wasserstoffs und $\frac{52,5531}{100}$ die Anzahl der Atome des Sauerstoffs ausdrücken. Da aber das Atomgewicht unbekannt ist, so drücken die Quotienten lediglich das relative Verhältniss der Atome der Elemente des Mannits aus:

0,518 At. Kohlenstoff
1,238 At. Wasserstoff
0,525 At. Sauerstoff

Wenn man diese Verhältnisse näher ins Auge fasst, so sieht man sogleich, dass die Anzahl der Atome des Kohlenstoffs in dem Mannit gleich seyn muss der Anzahl der Atome des Sauerstoffs; die Zahlen 0,518 und 0,525 weichen nur unbedeutend von einander ab. Man bemerkt ferner, dass die Anzahl der Atome des Wasserstoffs, verglichen mit der Anzahl der Sauerstoffatome, gröfser ist, wie das Verhältniss, in welchem beide Wasser bilden. Wäre das Verhältniss wie im Wasser, so würden auf 52 At. Sauerstoff vorhanden seyn müssen 104 At. Wasserstoff; man hat aber 123,8, mithin sehr nahe $\frac{1}{6}$ mehr. Auf 1 At. Sauerstoff sind darin enthalten 2,36 At. Wasserstoff, oder, letzteren in der nächsten ganzen Zahl ausgedrückt, enthält der Mannit auf 3 At. Sauerstoff 7 At. Wasserstoff und 3 At. Kohlenstoff.

Durch die Analyse des kristallisirten Rohrzuckers wurde folgende procentige Zusammensetzung erhalten:

Kohlenstoff	42,301	$\frac{42,301}{76,437}$	$= 0,553$
Wasserstoff	6,454	$\frac{6,454}{6,2398}$	$= 1,034$
Sauerstoff	51,501	$\frac{51,501}{100}$	$= 0,515$
	100,000		

Man bemerkt hier, dass die Anzahl der Atome des Wasserstoffs genau doppelt so grofs ist, als die Anzahl der Atome des Sauerstoffs, dass mithin der Zucker beide Bestandtheile in dem Verhältniss wie im Wasser enthält. Die Anzahl der Sauerstoffatome verhält sich zur Anzahl der Kohlenstoffatome, wie 0,515 : 0,553, in ganzen Zahlen ausgedrückt wie 11 : 12. Nimmt man mithin an, der Zucker enthalte 11 At. Sauerstoff, so ist seine Formel: $C_{12}\ H_{22}\ O_{11}$.

Sehr viele organische Körper, deren Atomgewicht sich direct nicht bestimmen lässt, zerlegen sich, wenn sie unter gewissen Umständen mit anderen in Berührung gebracht, mit Säuren, Alkalien behandelt werden, in neue Producte, deren Zusammensetzung entweder schon bekannt ist oder doch leicht ausgemittelt werden kann. Diese Zersetzungsweisen geben sehr wichtige Anhaltpunkte zur Beurtheilung der Zusammensetzung und zur Controle der Analyse ab. Zucker zerlegt sich, mit Ferment in Berührung, in Kohlensäure und Weingeist, Oxamid in Ammoniak und Kleesäure. Es ist klar, dass, wenn man bei der Zersetzung des ersteren die Quantität Kohlensäure, und bei dem Oxamid die Menge der gebildeten Kleesäure kennt, wenn man sich überzeugt hat, dass bei dem einen sonst kein anderes Product als Weingeist, und bei dem andern nur Ammoniak hierbei gebildet wird: dass man hieraus schon die Zusammensetzung mit vollständiger Gewissheit erschliefsen kann.

Ein ganz wichtiges Mittel, um die Art der Zusammensetzung eines Körpers von unbekanntem Atomgewicht einer Prüfung zu unterwerfen, ist das übermangansaure Kali. Dieses Salz, mit einer auflöslichen organischen Materie gelinde erwärmt, zersetzt sich in Manganhyperoxydhydrat, die Uebermangansäure

giebt Sauerstoff an die organische Materie ab und es wird hierbei, wenn die organische Substanz im Ueberschuss vorhanden ist, nur in seltenen Fällen der Kohlenstoff derselben oxydirt. Durch die Oxydation des Wasserstoffs entstehen organische Säuren, und zwar stets nur in dem Verhältniss, als das Kali bedarf, um davon neutralisirt zu werden; die Flüssigkeit bleibt neutral. Die Säure, welche hierbei vorzugsweise gebildet wird, ist Kleesäure, in manchen Fällen Ameisensäure. Beide sind leicht bestimmbar; aus ihrer Quantität und aus der Menge des Manganhyperoxydhydrats lässt sich die Zusammensetzung beurtheilen. Z. B.: Wenn eine reine Zuckerauflösung mit diesem Salz erwärmt wird, so erhält man neutrales kleesaures Kali und Manganhyperoxyd, indem auf 1 At. Kleesäure (452,87) erhalten werden 2 At. Manganhyperoxyd (1091,78), woraus sich leicht berechnen lässt, dass der Zucker Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss wie im Wasser enthält.

Manche indifferente stickstoffhaltige Substanzen zerlegen sich mit Alkalien in Ammoniak und in eine Säure, deren Atomgewicht bestimmt werden kann. Dazu gehören z. B. Caffeïn, Asparagin, Amygdalin; man kann das Atomgewicht derselben leicht aus der Quantität der gebildeten Säure oder eines ihrer Salze von einem bekannten Gewicht der Materie ausmitteln. So z. B. werden durch Behandlung von 1,357 Grm. Amygdalin erhalten 1,592 amygdalinsaurer Baryt. Das Atomgewicht des amygdalinsauren Baryts ist 6738,829, es verhält sich daher 1,592 : 6738,829 = 1357 : x = 5797, dem Atomgewicht des Amygdalins.

Bei flüchtigen Körpern ist die Bestimmung des specifischen Gewichts seines Dampfes ein kostbares Mittel zur Controle der organischen Analyse. Das Verfahren, was hierbei angewendet wird, ist von Dumas angegeben, von diesem ausgezeichneten Chemiker zuerst in Ausübung gebracht und zu diesem Zweck angewendet worden. Die Beschreibung, welche Dumas von seiner Verfahrungsweise gegeben hat, umfasst alle Vorsichtsmafsregeln, welche ein genaues Resultat ver-

bürgen. (*Traité de chimie par Dumas. Paris, Bechet jeune T. V. p.* 45.)

Bestimmung des specifischen Gewichts der Dämpfe flüchtiger Materien, als Mittel zur Bestimmung der Anzahl der Atome ihrer Elemente.

Der Apparat, den man dazu benutzt, ist in hohem Grade einfach, und die ganze Operation mit Leichtigkeit und ohne grofsen Aufwand an Zeit oder Geschicklichkeit auszuführen. Die Aufgabe, welche man also zu lösen sucht, besteht in der Ausmittelung des Gewichts eines Dampfes von bekanntem Volum.

Zu diesem Zweck wird ein passendes Gefäfs, gefüllt mit trockner Luft von bekannter Temperatur und Luftdruck, gewogen; man bringt alsdann die Flüssigkeit oder den flüchtigen Körper hinein, von dessen Dampf das specifische Gewicht bestimmt werden soll; man erhitzt ihn darin etwa 30 — 40° über die Temperatur seines Siedpunktes so lange, bis er gänzlich in Dampf verwandelt ist, bestimmt die Temperatur desselben, verschliefst das Gefäfs hermetisch und nimmt aufs neue sein Gewicht. Man kennt nun das Gewicht des Gefäfses, mit Luft und mit Dampf gefüllt; nach der Reduction auf gleiche Temperaturen und Druck kann man das Gewicht beider berechnen, nachdem man vorher den Rauminhalt des Gefäfses, mithin das Volumen der Luft und des Dampfes, ausgemittelt hat. Das specifische Gewicht des Dampfes erhält man, wenn man das Gewicht eines gewissen Volumens durch das Gewicht eines gleichen Volumens Luft, beide von gleicher Temperatur und Druck, dividirt.

Man verfährt auf folgende Weise: Man nimmt einen kleinen trocknen und reinen Glaskolben von 3 bis 500 Kubikcentimeter Inhalt (Fig. 16, Taf. II.), verbindet seinen Hals mit der Luftpumpe und dem Apparat Fig. 5, Taf. I., pumpt die Luft

aus und lässt durch Oeffnen des Hahns abwechselnd Luft wieder einströmen; man erreicht hierdurch den Zweck, die feuchte Luft in dem Innern des Kolbens durch Luft zu ersetzen, welche beim Durchstreichen durch die mit Chlorcalcium gefüllte Glasröhre getrocknet worden ist.

Man zieht nun den Kolben bei *a* in eine 6 — 8 Zoll lange, enge Röhre aus, giebt ihr eine Biegung bei *b*, schneidet die Spitze vermittelst einer scharfen Feile ab, und schmilzt in einer Spirituslampe den scharfen Rand derselben glatt. Das Glas des Kolbens darf sich bei dem Weichwerden nicht blättern oder schwärzen; es ist sonst schwierig oder unmöglich, die Spitze hernach schnell und leicht zuzuschmelzen. Man hat also eine Kugel oder einen Ballon mit einer ausgezogenen Spitze. Man wiegt nun den offnen ausgezogenen Ballon, und lässt ihn eine Zeitlang auf der Wage liegen, bis man sieht, dass sich durch Anziehung von Feuchtigkeit von der Oberfläche des Glases sein Gewicht nicht mehr ändert.

Man hat nun in dieses Gefäſs die Flüssigkeit oder den geschmolzenen festen Körper zu bringen. Zu diesem Zweck erwärmt man den Bauch des Ballons gelinde, treibt damit eine Portion Luft heraus, und lässt ihn wieder kalt werden, während die offene Spitze in die flüssige Substanz hineintaucht; die Stelle der ausgetriebenen Luft wird von der Flüssigkeit eingenommen. Durch Abkühlen der Kugel vermittelst aufgetröpfelten Aethers lässt sich dies jederzeit und schnell bewerkstelligen. Die Quantität der Flüssigkeit, die man eintreten lässt, richtet sich nach dem Volumen des Ballons; 5 Grm. kann man als das Minimum, und 10 Grm. als das Maximum betrachten. Wenn der Körper in dem Halse und der engen Röhre wieder fest wird, so muss dieser natürlich vorher erhitzt werden.

Der Ballon wird nun in ein Wasserbad, Chlorcalciumbad, Chlorzinkbad etc. gebracht, und dieses auf eine Temperatur erhitzt, welche jedenfalls 30 bis 40° höher seyn muss, als der Siedpunkt des flüchtigen Körpers. Das Bad kann natürlich auch schon vorher bis auf die gewünschte Temperatur erhitzt seyn;

man hat nie ein Springen des Ballons zu befürchten. Ein sehr genaues Thermometer zeigt seine Temperatur an.

Der Kolben kann in dem Bade auf die mannichfaltigste Weise festgehalten werden. Fig. 17 zeigt eine solche Vorrichtung. Fig. 18 ist der Halter des Ballons.

Sobald die Temperatur des Bades einige Grade über den Siedpunkt des Körpers gestiegen ist, entwickelt sich aus der offenen Spitze ein Strom seines Dampfes; er nimmt nach und nach ab, und nach 15 — 20 Minuten wird eine Flamme, in die Nähe der offenen Spitze gebracht, nicht im mindesten mehr bewegt. Sieht man, dass sich an der offenen Spitze, so weit sie sich aufserhalb des Bades befindet, kleine Tropfen der Flüssigkeit verdichten, so müssen diese jetzt entfernt werden. Man nähert derselben eine glühende Kohle, worauf die Spitze sogleich davon entleert wird; vermittelst eines Löthrohrs und einer in die Nähe gebrachten Spirituslampe wird nun die Spitze rasch erweicht; sie schmilzt leicht und vollkommen zu.

Das eiserne Gefäfs des Bades wird nun vom Feuer entfernt, man nimmt den zugeschmolzenen Kolben aus dem Bade heraus, wäscht und trocknet ihn vollkommen ab, und nimmt mit der erwähnten Vorsicht sein Gewicht.

Der Dampf der Substanz hat alle atmosphärische Luft bis auf eine kleine Quantität, die man bestimmen muss, ausgetrieben; das Volumen des Dampfes muss ebenfalls ausgemittelt werden.

Zu diesem Zweck taucht man die Spitze des Ballons der ganzen Länge nach unter Quecksilber, macht mit der Feile einen Einschnitt nahe am Halse, und bricht die Spitze ab. Der luftleere Raum, welcher nach der Verdichtung des Dampfes bei gewöhnlicher Temperatur entstanden ist, wird nun durch Quecksilber ausgefüllt; es bleibt hierbei meistens eine kleine Luftblase zurück; sehr oft füllt er sich gänzlich an. Das Volumen des Quecksilbers ist gleich dem Volumen des Dampfes in der hohen Temperatur, bei welcher der Kolben verschlossen wurde. Zur Bestimmung desselben leert man nun das Quecksilber in eine graduirte Röhre aus, und bemerkt sich die An-

zahl der Kubikcentimeter, die das Quecksilber einnimmt. Man füllt nun das Gefäfs gänzlich mit Wasser an und misst das Volumen des Wassers; es beträgt meistens 1 bis 2 Kubikcentimeter mehr, als das Volumen des Quecksilbers. Indem man beide von einander abzieht, hat man das Volumen der zurückgebliebenen Luftblase.

Aus den erhaltenen Resultaten lässt sich nun das specifische Gewicht des Dampfes berechnen. Das folgende Beispiel wird diese Rechnungen versinnlichen.

Beispiel. Bestimmung des specifischen Gewichts des Kohlensäure-Aethers. Siedpunkt 125,5° C. Der Ballon wog mit trockner Luft gefüllt 47,770 Grm., die Temperatur der Luft war 18°,6, der Barometerstand 331''',8. Nach Beendigung des Versuches fasste die Kugel, mit Wasser ausgemessen, 290 Kubikcentimeter, = dem Volumen der darin enthaltenen Luft. 290 Kubikcentimeter Luft bei 18°,6 und 331''',8 B. geben bei 0° und 336''' B. 267,7 Kubikcentimeter. Da nun 1000 Kubikcentimeter Luft bei 0° und 336''' B. 1,299075 Grm. wiegen, so ist das Gewicht der 267,7 Kubikcentimeter Luft = 0,34776 Grm. Zieht man von dem Gewicht des mit Luft erfüllten Ballons das Gewicht der Luft ab, 47,770 — 0,34776, so bleiben für das Gewicht der leeren Kugel 47,42224 Grm. Die Kugel wurde in einem Chlorzinkbade erhitzt, die Oeffnung bei 150° C. und 331''',8 B. zugeschmolzen; ihr Gewicht betrug 48,431 Grm. Das in die Kugel eingetretene Quecksilber betrug 289,5 Kubikcentimeter (Temperatur des Quecksilbers: 18°,6 C; Barometerstand: 332'''). Zieht man das Gewicht der leeren Kugel von der mit Dampf erfüllten ab, so bleiben für das Gewicht des Aetherdampfs 1,00876 Grm. Nimmt man an, das Volumen habe bei 150° und 331''',8 B. 289,5 Kubikcentimeter betragen, so nehmen diese bei 0° und 336''' Druck 182,98 Kubikcentimeter ein. Dieses Volumen Aetherdampf wiegt nun 1,100876 Grm., 1000 Kubikcentimeter wiegen mithin 5,5129 Grm. Das specifische Gewicht des Kohlensäure-Aetherdampfs ist demnach $\frac{5,5129}{1,299075} = 4,243$.

Diese Bestimmung ist wohl hinreichend genau für die Controle der Analyse des Kohlensäure-Aethers, aber die Berechnung kann unter Umständen ein fehlerhaftes Resultat geben, wenn man nicht auf den Umstand Rücksicht nimmt, dass das durch das eingetretene Quecksilber gemessene Volumen des Dampfes weniger beträgt, als der Inhalt der Glaskugel; zieht man nämlich beide von einander ab, 290 — 289,5, so bleibt 0,5 Kubikcentimeter Luft, welche mit den 289,5 Kubikcentimetern die Kugel ausgefüllt hatte. Diese Luft ist aber mitgewogen worden; das wahre Gewicht des Dampfes erhält man mithin, wenn man von 1,00876 das Gewicht von 0,5 Kubikcentimeter Luft, auf 0° C. und 336‴ B. reducirt, nämlich 0,00062, abzieht; es ist mithin 1,008135 Grm.

Das Volumen des Quecksilbers, was in die Kugel eingetreten ist, drückt ebenfalls nicht genau das Volumen des Dampfes bei 150° aus; denn die 0,5 Kubikcentimeter von Luft dehnten sich bei 150° um 0,23 Kubikcentimeter aus; ihr Volumen betrug bei dieser Temperatur 0,73 Kubikcentimeter, das Volumen des Dampfes ist also um 0,23 Kubikcentimeter zu groſs angenommen; das wahre ist 289,5 — 0,23 = 289,27 Kubikcentimeter. Man sieht leicht ein, dass diese Correctionen das gefundene specifische Gewicht kaum merklich ändern. Beträgt aber der Luftrückstand über 2 Kubikcentimeter, so muss er auf die oben angegebene Weise in Rechnung genommen werden.

Das so eben beschriebene Verfahren zur Bestimmung des specifischen Gewichts des Dampfes ist keiner absoluten Genauigkeit fähig; die Volumina, welche man misst und wägt, sind zu klein, und wendet man groſse Kugeln an, so verliert der Apparat an seiner Einfachheit und Bequemlichkeit in seiner Handhabung; er verlangt alsdann groſse, vollkommen gearbeitete Waagen. Alles dieses ist für den Zweck, den man erreichen will, nicht nöthig; es reicht hin, wenn die beiden ersten Decimalstellen mit dem theoretisch berechneten specifischen Gewichte übereinstimmen; auf die Richtigkeit der dritten kann man unter keinerlei Umständen zählen. Es ist aus diesem Grunde überflüssig, die Ausdehnung des Glases und eine Correction des

Quecksilberthermometers in Rechnung zu nehmen. Die unbedeutenden Aenderungen, welche diese Correctionen in dem gefundenen Resultate zu Wege bringen, wird man aus der Bestimmung des specifischen Gewichts des Kampherdampfes von dem Erfinder der Methode entnehmen.

Ueberschuss des Gewichts des mit Luft und Kampherdampf gefüllten Ballons bei 13,5° und 0,742 Met. = 0,708 Grm. Temperatur des Dampfes = 244°. Volumen des Ballons = 295 Kubikcentimeter. Das Gewicht der in dem Ballon enthaltenen Luft betrug bei 0° und 0,760 Met. 0,3559 Grm. 0,708 + 0,3559 = 1,0639 Grm. ist also das Gewicht des Dampfes.

Nimmt man an, das Volumen des Dampfes habe bei 244° ebenfalls 295 Kubikcentimeter betragen, und nimmt man auf die gröſsere Ausdehnung des Quecksilbers in der hohen Temperatur keine Rücksicht, so erhält man für das specifische Gewicht des Dampfes die Zahl 5,356.

244° des Quecksilberthermometers entsprachen aber nur 239° des Luftthermometers. Für jeden Grad des Luftthermometers dehnt sich ferner das Glas um $\frac{1}{35000}$ seines Volumens bei 0° C. aus Das Volumen des Dampfes bei 239° und 0,742 Druck ist demnach:

$$295 + \frac{295 \times 239}{35000} = 297 \text{ Kubikcentimeter.}$$

Auf 0° C. und 0,760 Met. reducirt, beträgt sein Volumen 153,5 Kubikcentimeter, woraus sich das specifische Gewicht des Dampfes zu 5,337 berechnet. Die Unterschiede zweier Versuche sind aber unter allen Umständen gröſser, als der Unterschied des corrigirten specifischen Gewichts von dem nicht corrigirten, so dass man sich mithin diese Berechnungen ersparen kann.

Anwendung der Kenntniss des specifischen Gewichts eines Körpers von unbekanntem Atomgewicht als Controle der Analyse. Die Zusammensetzung des Kohlensäure-Aethers ist durch die gewöhnliche Verbrennung gefunden worden; die höchsten Zahlen für seine procentige Zusammensetzung ergeben: 51,3075 Kohlenstoff,

8,5802 Wasserstoff und 40,1121 Sauerstoff. Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_5\ H_{10}\ O_3$ (s. Seite 62 u. 63).

Die specifischen Gewichte des Kohlenstoffdampfes, des Wasserstoff- und Sauerstoffgases verhalten sich nun zu einander wie ihre Atomgewichte; es ist klar, dass in 1 Vol Kohlensäure-Aether die Volumina seiner Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff sich wiederfinden müssen in dem Verhältniss wie 5 : 10 : 3. Dieses Verhältniss kann doppelt oder nur ½mal so grofs seyn. Dies hängt von der Condensation der Bestandtheile ab, allein es muss sich gleich bleiben.

Man sucht nun auf, wie viel Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in dem Gewicht von 1 Vol. Kohlensäure-Aether 4,243 enthalten ist.

100 Theile enthalten:

51,3075 Kohlenstoff,	also	4,243	2,1769
8,5802 Wasserstoff,	-	4,243	0,3645
40,1121 Sauerstoff,	-	4,243	1,7018

Die Zahl 2,1769 drückt aus die Summe der Volumina (der specif. Gewichte) Kohlenstoffdampf in einem Volum Aetherdampf; dividirt man sie mit dem Gewicht von 1 Vol. Kohlenstoffdampf, d. h. mit seinem specifischen Gewicht = 0,84297, so erhält man die Anzahl derselben, nämlich 2½.

Das specifische Gewicht des Wasserstoffgases ist 0,0688, mithin ist $\frac{0,3645}{0,0688} = 5$ die Anzahl der Volume Wasserstoff und $\frac{1,7018}{1,1026} = 1\frac{1}{2}$ die Anzahl der Volume des Sauerstoffgases.

Man sieht nun leicht, dass 2½ : 5 : 1½ sich verhält, wie 5 : 10 : 3, woraus hervorgeht, dass die Analyse richtig ist.

5	Vol. Kohlenstoffdampf	wiegen	5 × 0,84279	= 4,2139
10	- Wasserstoffgas	-	10 × 0,0688	= 0,6880
3	- Sauerstoffgas	-	3 × 1,1026	= 3,3078
			Die Summe derselben ist	= 8,2097

Die Zahl 8,2097 verhält sich zu dem gefundenen specifischen

Gewichte 4,243 nahe wie 2 : 1, woraus hervorgeht, dass in einem Volumen Kohlensäure-Aetherdampf enthalten seyn muss: $^5/_2$ Kohlenstoffdampf, $^{10}/_2$ Wasserstoffgas und $^3/_2$ Sauerstoffgas. Dies ist das Verhältniss $2^1/_2 : 5 : 1^1/_2$, was oben gefunden wurde.

Das Gewicht eines Volumens	Kohlensäure beträgt nun	1,52400
- - - -	Aetherdampf - -	2,58088
	Die Summe Beider ist	4,10488

Darnach enthält 1 Vol. Kohlensäure-Aether:

1 Vol. Aetherdampf
1 Vol. Kohlensäuregas } ohne Verdichtung.

Bei genauen Versuchen muss die Ausdehnung des Glases ebenfalls mit in Rechnung genommen werden.

Angabe der Figuren in der Ordnung, wie sie auf den Seitenzahlen vorkommen.

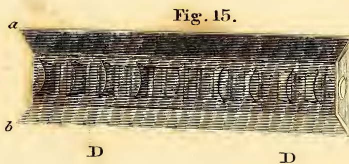
Tafel I.

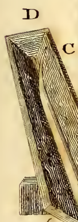
Tafel II.

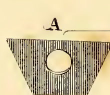
Tafel III.

O siehe Seite 13.
P s. S. 13.
M s. S. 13.
m und *n* s. S. 22.
S s. S. 19.
β β β β s. S. 17.
γ γ γ γ s. S. 22.
δ δ δ δ s. S. 22 und Fig. 11, Taf. I. β und α.









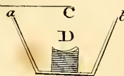


Fig. 20.

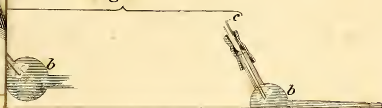



Fig. 2.

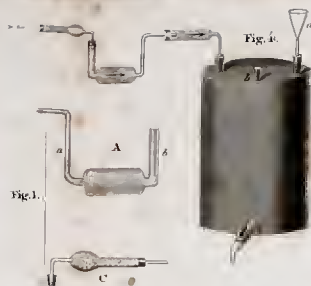
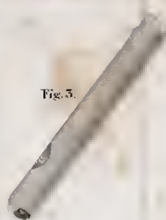
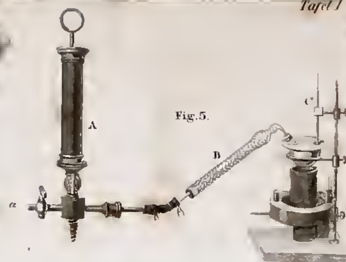
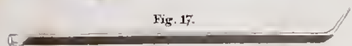

A
Fig. 1.


Fig. 4.

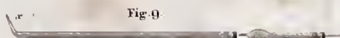

Fig. 3.


A
Fig. 5.
B


Fig. 17.


A
B
Fig. 7.


Fig. 6.


Fig. 9.

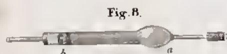
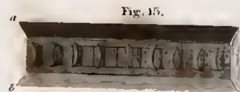
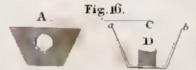
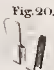

Fig. 8.


Fig. 10.


Fig. 15.


A
Fig. 16.
D


Fig. 20.

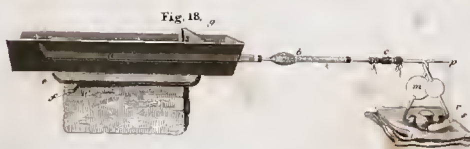
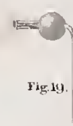
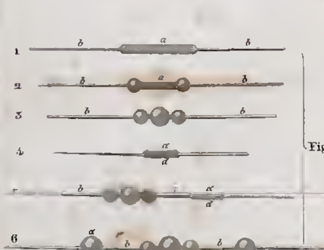

Fig. 18.

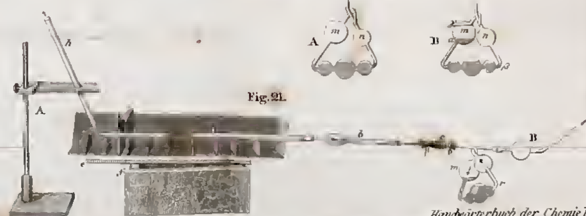

Fig. 14.


Fig. 19.


Fig. 12.


A
Fig. 13.
B


Fig. 22.


Fig. 11.
A
B
Fig. 21.

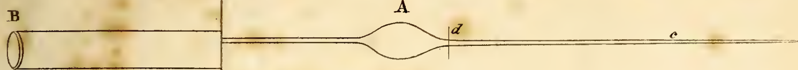


Fig. 3.



Fig. 2.





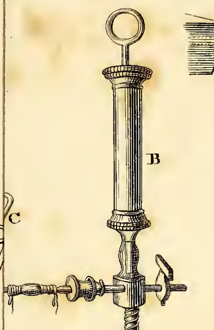
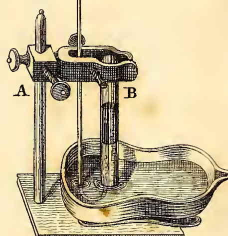


Fig. 15.



D

Kalk Cu.O Gemenge

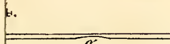


Fig. 18.

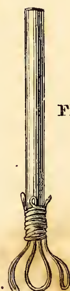
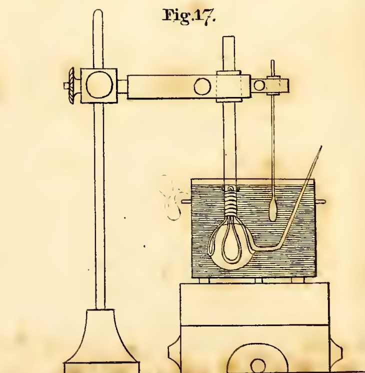


Fig. 17.



Guinand sc.

Fig. 1. b.
B
β
A
Fig. 1. a.
B
a
β
A
d
c
Fig. 5.
b
a
Fig. 13. b.
Kohlensaures Kup. Oxyd
Kupferoxyd
Oxyd
Gemenge
Oxyd
Oxyd
Kupfer
a
Fig. 3.
Fig. 7.
Fig. 2.
Fig. 4.
a
Fig. 13. a.
n
a
B
C
A
Fig. 15.
A
B
Fig. 6.
A
B
Fig. 8.
A
n
β
m
a
B
A
C
B
D
Fig. 11. b.
Kalk
Cu.O
Gemenge
Cu.O
Kupfer
a
D
Fig. 11. a.
E
a
b
β
C
B
c
m
A
n
o
X
Fig. 12.
Fig. 9.
β
Fig. 10.
β
d
Fig. 14.
a
Fig. 16.
b
a
Fig. 18.
Fig. 17.

Gebhard sc.



N

Chlor.

Cl_1	221,325	Cl_6	1327,95	Cl_{11}	2434,575	Cl_{16}	3541,2	Cl_{21}	4647,825
Cl_2	442,650	Cl_7	1549,275	Cl_{12}	2655,900	Cl_{17}	3762,525	Cl_{22}	4869,150
Cl_3	663,975	Cl_8	1770,600	Cl_{13}	2877,225	Cl_{18}	3983,850	Cl_{23}	4090,475
Cl_4	885,3	Cl_9	1191,925	Cl_{14}	3098,55	Cl_{19}	4205,175	Cl_{24}	5311,8
Cl_5	1106,625	Cl_{10}	2213,25	Cl_{15}	3319,875	Cl_{20}	4426,5	Cl_{25}	5533,125

Kohlenstoff.

C_1	76,435	C_{13}	993,655	C_{25}	1910,875	C_{37}	2828,095	C_{49}	3745,315
C_2	152,870	C_{14}	1070,090	C_{26}	1987,31	C_{38}	2904,53	C_{50}	3821,75
C_3	229,305	C_{15}	1146,525	C_{27}	2063,745	C_{39}	2980,965	C_{51}	3898,185
C_4	305,74	C_{16}	1222,960	C_{28}	2140,18	C_{40}	3057,4	C_{52}	3974,620
C_5	382,175	C_{17}	1299,395	C_{29}	2216,615	C_{41}	3133,835	C_{53}	4051,055
C_6	458,610	C_{18}	1375,83	C_{30}	2293,05	C_{42}	3221,027	C_{54}	4127,490
C_7	535,045	C_{19}	1452,265	C_{31}	2369,485	C_{43}	3286,705	C_{55}	4203,925
C_8	611,480	C_{20}	1528,7	C_{32}	2445,92	C_{44}	3363,14	C_{56}	4280,36
C_9	687,915	C_{21}	1605,135	C_{33}	2522,355	C_{45}	3439,575	C_{57}	4356,795
C_{10}	764,350	C_{22}	1681,570	C_{34}	2598,790	C_{46}	3516,01	C_{58}	4433,23
C_{11}	840,785	C_{23}	1758,005	C_{35}	2675,225	C_{47}	3592,445	C_{59}	4509,665
C_{12}	917,220	C_{24}	1834,440	C_{36}	2751,660	C_{48}	3668,880	C_{60}	4586,1

Sehwefel.

S_1	201,165	S_3	603,495	S_5	1005,825	S_7	1408,155	S_9	1810,485
S_2	402,330	S_4	804,66	S_6	1206,99	S_8	1609,32	S_{10}	2011,65

Stickstoff.

N_1	88,52	N_5	442,6	N_9	796,68	N_{13}	1150,76	N_{17}	1504,84
N_2	177,04	N_6	531,12	N_{10}	885,2	N_{14}	1239,28	N_{18}	1593,36
N_3	265,56	N_7	619,64	N_{11}	973,72	N_{16}	1327,80	N_{19}	1681,88
N_4	354,08	N_8	708,16	N_{12}	1062,24	N_{16}	1416,32	N_{20}	1770,40

Wasserstoff.

H_1	6,23975	H_{31}	193,43225	H_{61}	380,62475	H_{91}	567,81725	H_{121}	755,00975
H_2	12,4795	H_{32}	199,672	H_{62}	386,8645	H_{92}	574,057	H_{122}	761,2495
H_3	18,71925	H_{33}	205,91175	H_{63}	393,10425	H_{93}	580,29675	H_{123}	767,48925
H_4	24,959	H_{34}	212,1515	H_{64}	399,344	H_{94}	586,5385	H_{124}	773,729
H_5	31,19875	H_{35}	218,39125	H_{65}	405,58375	H_{95}	592,77625	H_{125}	779,96875
H_6	37,4385	H_{36}	224,631	H_{66}	411,8235	H_{96}	599,016	H_{126}	786,2085
H_7	43,67825	H_{37}	230,87075	H_{67}	418,06325	H_{97}	605,25575	H_{127}	792,44825
H_8	49,918	H_{38}	237,1105	H_{68}	424,303	H_{98}	611,4955	H_{128}	798,688
H_9	56,15775	H_{39}	243,35025	H_{69}	430,54275	H_{99}	617,73525	H_{129}	804,92775
H_{10}	62,3975	H_{40}	249,59	H_{70}	436,7825	H_{100}	623,975	H_{130}	811,1675
H_{11}	68,63725	H_{41}	255,82975	H_{71}	443,02225	H_{101}	630,21475	H_{131}	817,40725
H_{12}	74,877	H_{42}	262,0695	H_{72}	449,262	H_{102}	636,4545	H_{132}	823,647
H_{13}	81,11675	H_{43}	268,30925	H_{73}	455,50175	H_{103}	642,69425	H_{133}	829,88675
H_{14}	87,35650	H_{44}	274,549	H_{74}	461,7415	H_{104}	648,934	H_{134}	836,1265
H_{15}	93,59625	H_{45}	280,78875	H_{75}	467,98125	H_{105}	655,17375	H_{135}	842,36625
H_{16}	99,836	H_{46}	287,0285	H_{76}	474,221	H_{106}	661,4135	H_{136}	848,606
H_{17}	106,07575	H_{47}	293,26825	H_{77}	480,4607	H_{107}	667,65325	H_{137}	854,84575
H_{18}	112,3155	H_{48}	299,508	H_{78}	486,7005	H_{108}	673,893	H_{138}	861,0855
H_{19}	118,55525	H_{49}	305,74775	H_{79}	492,94025	H_{109}	680,13275	H_{139}	867,32525
H_{20}	124,795	H_{50}	311,9875	H_{80}	499,18	H_{110}	686,3725	H_{140}	873,565
H_{21}	131,03475	H_{51}	318,22725	H_{81}	505,41975	H_{111}	692,61225	H_{141}	879,80475
H_{22}	137,2745	H_{52}	324,467	H_{82}	511,6595	H_{112}	698,852	H_{142}	886,0445
H_{23}	143,51425	H_{53}	330,70675	H_{83}	517,89925	H_{113}	705,09175	H_{143}	892,28425
H_{24}	149,754	H_{54}	336,9465	H_{84}	524,139	H_{114}	711,33150	H_{144}	898,524
H_{25}	155,99375	H_{55}	343,18625	H_{85}	530,37875	H_{115}	717,57125	H_{145}	904,76375
H_{26}	162,2335	H_{56}	349,426	H_{86}	536,6185	H_{116}	723,811	H_{146}	911,0035
H_{27}	168,47325	H_{57}	355,66575	H_{87}	542,85825	H_{117}	730,05075	H_{147}	917,24325
H_{28}	174,713	H_{58}	361,9055	H_{88}	549,098	H_{118}	736,2905	H_{148}	923,483
H_{29}	180,95275	H_{59}	368,14525	H_{89}	555,33775	H_{119}	742,53025	H_{149}	929,72275
H_{30}	187,1925	H_{60}	374,385	H_{90}	561,5775	H_{120}	748,77	H_{150}	935,9625

Ammoniak	$N_2 H_6$	 214,47
Baryt	$Ba O$	 956,88
Blei	Pb	 1294,50
Bleioxyd	$Pb O$	 1394,50
Chlorwasserstoffsäure ..	$H_2 Cl_2$	 455,14
Chlorkalium	$K Cl_2$	 932,57
Chlorsilber	$Ag Cl_2$	 1794,26
Kalk	$Ca O$	 356,02
Kohlensäure	$C O_2$	 276,44
Kohlensaurer Baryt ...	$Ba O, C O_2$	 1233,32
- Kalk ...	$Ca O, C O_2$	 632,46
Kupferoxyd	$Cu O$	 495,70
Schwefelsäure	$S O_3$	 501,16
Schwefelsaurer Baryt ..	$Ba O, S O_3$	 1458,05
- Bleioxyd	$Pb O, S O_3$	 1895,66
Schwefelsaures Kali ...	$K O, S O_3$	 1592,25
- Kalk ...	$Ca O, S O_3$	 857,18
Silber	Ag	 1351,61
Wasser	$H_2 O$ = Aq.	 112,48
	Aq_2	 224,96
	Aq_3	 337,44
	Aq_4	 449,92
	Aq_5	 562,40
	Aq_6	 674,88
	Aq_7	 787,36
	Aq_8	 899,84
	Aq_9	 1012,32
	Aq_{10}	 1124,80
	Aq_{11}	 1237,28
	Aq_{12}	 1349,75

Gefunden	Gesucht	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Blei Pb	Bleioxyd $Pb O$	1,07725	2,15450	3,23174	4,30899	5,38623	6,46348	7,54072	8,61797	9,69521
Bleioxyd $Pb O$	Blei Pb	0,92829	1,85658	2,78487	3,71316	4,64145	5,56974	6,49803	7,42632	8,35461
Bleioxyd $Pb O$	Sauerstoff O	0,07171	0,14342	0,21513	0,28684	0,35855	0,43026	0,50197	0,57368	0,64539
Chlorkalium $K Cl_2$	Chlor Cl_2	0,47466	0,94932	1,42398	1,89864	2,37330	2,84796	3,32262	3,79728	4,27194
Chlornatrium $Na Cl_2$	Chlor Cl_2	0,60344	1,20688	1,81032	2,41376	3,01720	3,62064	4,22408	4,82752	5,43096
Chlorsilber $Ag Cl_2$	Chlor Cl_2	0,24670	0,49340	0,74010	0,98680	1,23350	1,48020	1,72690	1,97360	2,22030
Chlorsilber $Ag Cl_2$	Chlorwasserstoffsäure $Cl_2 H_2$	0,25366	0,50732	0,76098	1,01464	1,26830	1,52196	1,77565	2,02928	2,28294
Chlorsilber $Ag Cl_2$	Silber Ag	0,75330	1,50660	2,25990	3,01320	3,76650	4,51980	5,27310	6,02640	6,77970
Chlorsilber $Ag Cl_2$	Silberoxyd $Ag O$	0,80903	1,61806	2,42709	3,23612	4,04515	4,85418	5,66321	6,47224	7,28127
Chlorwasserstoff $H_2 Cl_2$	Chlor Cl_2	0,97258	1,94516	2,91774	3,89032	4,86290	5,83548	6,80806	7,78064	8,75322
Kohle C	Cyan $N_2 C_2$	2,15805	4,31610	6,47415	8,63220	10,79025	12,94830	15,10635	17,26440	19,42245
Kohlensäure $C O_2$	Kohle C	0,27651	0,55302	0,82952	1,10603	1,38254	1,65905	1,93556	2,21206	2,48857
Kohlensaurer Baryt $Ba O, C O_2$	Kohlensäure $C O_2$	0,22414	0,44828	0,67242	0,89656	1,12070	1,34484	1,56898	1,79312	2,01726
Kohlensaurer Baryt $Ba O, C O_2$	Baryt $Ba O$	0,77586	1,55172	2,32758	3,10344	3,87930	4,65516	5,43102	6,20688	6,98274
Kohlensaurer Kalk $Ca O, C O_2$	Kohlensäure $C O_2$	0,43708	0,87416	1,31124	1,74832	2,18540	2,62248	3,05956	3,49664	3,93372
Kohlensaurer Kalk $Ca O, C O_2$	Kalk $Ca O$	0,56292	1,12584	1,68876	2,25168	2,81460	3,37752	3,94044	4,50336	5,06628
Schwefelsaurer Baryt $Ba O, S O_3$	Baryt $Ba O$	0,65628	1,31256	1,96884	2,62512	3,28140	3,93768	4,59396	5,25024	5,90652
Sebwefelsaures Kali $K O, S O_3$	Kali $K O$	0,54067	1,08134	1,62201	2,16268	2,70335	3,24402	3,78469	4,32536	4,86603
Schwefelsaurer Kalk $Ca O, S O_3$	Kalk $Ca O$	0,41532	0,83064	1,24596	1,66128	2,07660	2,49192	2,90724	3,32256	3,73788
Silber Ag	Silberoxyd $Ag O$	1,07391	2,15082	3,22472	4,29863	5,37253	6,44644	7,52034	8,59425	9,66815
Stickstoff N_2	Ammoniak $N_2 H_6$	1,21147	2,42294	3,63441	4,84588	6,05735	7,26882	8,48029	9,69176	10,90323
Stickstoff N_2	Cyan $N_2 C_2$	1,86351	3,72702	5,59053	7,45404	9,31755	11,18106	13,04457	14,90808	16,77159
Wasser $H_2 O$	Sauerstoff O	0,88889	1,77778	2,66666	3,55555	4,44444	5,33333	6,22222	7,11110	7,99999
Wasser $H_2 O$	Wasserstoff H_2	0,11111	0,22222	0,33334	0,44445	0,55556	0,66667	0,77778	0,88890	1,00001

Namen der Gase	Specif. Gewicht	Absolutes Gewicht in Grammen, bei 0° C. und 0,76 Meter Barometerstand, von Kubikcentimetern								
		1000.	2000.	3000.	4000.	5000.	6000.	7000.	8000.	9000.
Atmosphärisehe Luft	1,00000	1,29907	2,59814	3,89721	5,19628	6,49535	7,79442	9,09349	10,39256	11,69163
Kohleosäure $C O_2$	1,52400	1,97978	3,95956	5,93934	7,91912	9,89890	11,87868	13,85846	15,83824	17,81802
Stickstoff N	0,97600	1,26790	2,53580	3,80370	5,07160	6,33950	7,60740	8,87530	10,14320	11,41110

☞ Ein Exemplar dieser Tabellen ist dem Werke angeheftet; das zweite, nicht angeheftete, soll dazu dienen, auf Pappe gezogen in den Laboratorien benutzt zu werden.

Liebig's Kali-Apparat zu organischen Analysen.

(natürliche Grösse)

P. O. M. N. γ γ β β δ δ δ δ m. n. α α α α β β δ δ γ γ S

O. Oeffnung, welche mit der Chlorcalciumröhre verbunden gedacht werden muss.

P. Oeffnung, mit welcher die Saugröhre verbunden wird.

M. Grosse _ N. kleine Kugel.

m. Schenkelröhre der grossen _ n. Schenkelröhre der kleinen Kugel.

S. Derjenige Theil des Apparats, welcher während der Verbrennung durch irgend eine Unterlage um ½ Zoll gehoben wird.

α α α α. Stand der Kalilauge nach dem Füllen des Apparates.

β β β β. Stand der Kalilauge, nachdem man durch P. etwas Luft ausgesaugt hat, um zu sehen ob alle Theile des ganzen Verbrennungs-Apparates luftdicht verbunden sind. Dieses ist der Fall wenn dieser Stand längere Zeit unverändert bleibt.

γ γ γ γ. Stand der Kalilauge nach vollendeter Verbrennung.

δ δ δ δ. Stand der Kalilauge nachdem die Spitze der Verbrennungsröhre abgebrochen worden ist.

Lith. u. Druck von A. [illegible] zu Br[illegible]

Prospectus.

Handwörterbuch
der
reinen und angewandten
Chemie.

In Verbindung mit mehren Gelehrten
herausgegeben
von

Dr. Justus Liebig und Dr. J. C. Poggendorff,
Professoren an den Universitäten in Giefsen und Berlin.

In 5 Bänden.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1836.

Mehr als ein Vierteljahrhundert ist verflossen, seit Deutschland zum letzten Male, — aus den Händen von Klaproth und Wolff, — ein vollständiges Wörterbuch der Chemie erhalten hat. Der Beifall, mit welchem dasselbe aufgenommen worden ist, die ehrenvolle Stellung, die es lange Zeit neben später erscheinenden Lehr- und Handbüchern behauptet hat, sind sprechende Beweise nicht blos im Speciellen für die zeitgemäfse Güte dieses Werks, sondern auch überhaupt für den grofsen Nutzen der lexikalischen Abfassung und deren eigenthümlichen Vorzüge vor der systematischen bei einer so weitläuftigen Erfahrungswissenschaft, wie die Chemie.

Seitdem hat die Chemie eine gänzliche Umgestaltung erfahren, und einen Aufschwung genommen, der wahrhaft erstaunlich ist. Noch jetzt eilt sie mit unaufhaltsamem Laufe ihrer Vollendung entgegen. Mit jedem Tage erweitert sie ihr grofses und fruchtbares Gebiet, mit jedem nimmt sie innerhalb desselben an Bestimmtheit und Reichhaltigkeit zu. Allein diese innere Ausbildung hat nicht gleichen Schritt gehalten mit der Entwicklung nach aufsen. Es ist immer mehr Land entdeckt, als urbar gemacht. Trotz der Auffindung zahlreicher Analogien, welche die Einsicht in die verwickelten Aeufserungen der chemischen Verwandtschaftskräfte erleichtern; trotz der grofsen Entdeckungen, durch welche mit gewichtigen Thatsachen zugleich auch höhere Gesichtspunkte für die Theorie gewonnen wurden; ja trotz der Feststellung jener alles Quantitative beherrschenden Gesetze, welche selbst, innerhalb gewisser Gränzen, die Vorausbestimmung von Maafs- und Gewichtsverhältnissen erlauben; — trotz aller dieser unzweifelhaften Kennzeichen eines Vorrückens in wah-

rer Wissenschaftlichkeit, bietet dennoch die heutige Chemie eine überaus grofse Masse vereinzelt stehender, noch unter keine Regeln gebrachter Thatsachen dar, deren Aneignung eben so schwierig ist, als ihre genaue Kenntniss für eine erfolgreiche Ausübung dieser Wissenschaft unerlässlich genannt werden muss.

Und gerade dieser Zustand einer ungleichmäfsigen Ausbildung, der übrigens in einer reichhaltigen und rasch fortschreitenden Wissenschaft unvermeidlich, ja für die schaffende Thätigkeit in derselben höchst erfreulich ist, macht, dass die Chemie, noch heut wie vor Jahrzehenden, ganz besonders für eine Darstellung in lexikalischer Form geeignet ist, und nicht nur ohne Schaden, sondern vielmehr mit eigenthümlichen Vortheilen in dieser Gestalt vorgetragen werden kann. Ein Wörterbuch hat im Allgemeinen den grofsen Vorzug, dass es alle auf einen Gegenstand bezügliche Fragen an Einer Stelle beantwortet, geradezu und vollständig, ohne von anderweitigen Kenntnissen viel vorauszusetzen; während das systematische Handbuch aus Liebe zu seinem — oft nicht einmal glücklich gewählten — Systeme denselben Gegenstand stückweise an vielen Orten vorträgt, und es der Einsicht des Lesers überlässt, sich daraus die Antwort zusammenzusetzen. Indem ein Wörterbuch der Chemie dasjenige in abgesonderten Artikeln vorträgt, was gerade für einen speciellen Zweck besonders wissenswürdig ist, beseitigt es zum bedeutenden Theil die gröfste und im Grunde einzige Schwierigkeit beim Studium dieser Wissenschaft, diejenige nämlich, welche aus der unübersehbaren Masse der dem Gedächtniss aufzudrängenden Thatsachen entspringt. Es erleichtert nicht nur das erste Erlernen und das Wiedereinprägen des bereits Vergessenen, sondern es macht die Chemie auch zugänglich und nutzbar für alle diejenigen, welche, ohne diese Wissenschaft in ihrem ganzen Umfange studiren zu können oder zu wollen, dennoch in einzelnen Zweigen derselben eine specielle und gründliche Kenntniss erwerben müssen.

Daher entspricht denn ein Wörterbuch der Chemie vorzugsweise den Bedürfnissen der Aerzte, Apotheker und Gewerbtreibenden aller Art, denen das Studium dieser Wissenschaft nicht genugsam anzuempfehlen ist. Man hat es oft gesagt, aber man kann es nicht zu häufig wiederholen: Die Chemie ist die nützlichste und zugleich populärste aller Naturwissenschaften. Statt andere Wissenschaften bei gesteigerter Ausbildung sich dem Leben mehr entfremden und in sich abschliefsen, hat die Chemie, trotz ihrer Riesenfortschritte, nicht aufgehört, immer tiefer in die physischen Verhältnisse der bürgerlichen Gesellschaft einzugreifen, immer mehr den Wohlstand der Staaten begründen zu helfen. Mit den Gewerben und den meisten Zweigen der Industrie, mit der Heilkunde und den übrigen Naturwissenschaften, mit Allem, was zu den Bedürfnissen und Annehmlichkeiten des Lebens gehört, im engsten Verbande stehend, giebt es Niemand, der sie ganz entbehren kann, Niemand, der sie ohne wahren Gewinn kennen gelernt hat. Sie ist vorzugsweise dazu berufen, ein Gemeingut aller Gebildeten zu werden.

Betrachtungen dieser Art haben die Unterzeichneten veranlasst, zu glauben, dass die Herausgabe eines so lange entbehrten, dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft entsprechenden Wörterbuchs der Chemie kein überflüssiges Unternehmen seyn würde, und sie haben sich um so mehr zu dieser Arbeit entschlossen, als nicht nur bei der Eigenthümlichkeit der Form eines solchen Werks, sondern auch bei der gröfseren Ausdehnung, die man von jeher gewohnt gewesen ist, darin den Gegenständen zu geben, keine erhebliche Collision mit den vorhandenen,

zum Theil vortrefflichen Hand- und Lehrbüchern zu besorgen steht. Um diesen Ausspruch zu rechtfertigen, erlauben sie sich hier, den Plan ihres Werkes kurz anzudeuten, wiewohl sie wünschen, dass derselbe mehr aus den zugleich ausgegebenen Heften als aus diesen Andeutungen beurtheilt werden möge.

Die reine Chemie, in ihrem ganzen Umfange, wird den Stamm des Werkes bilden. Alle Erfahrungen, alle Theorien, durch welche dieselbe bis in die neueste Zeit hinein erweitert und vervollkommnet ist, sollen sorgfältig benutzt werden. Besonders soll die Chemie der Körper organischen Ursprungs, die in neuerer Zeit so aufserordentliche Fortschritte gemacht hat, aber dennoch nicht in allen Theilen so abgeschlossen und begründet dasteht, wie die sogenannte organische Chemie, eine ganz vorzügliche Beachtung finden, das Zuverlässige und Taugliche von dem Ungewissen und Verwerflichen gesichtet, und zweifelhafte Angaben so viel wie thunlich durch eigene Versuche geprüft und berichtigt werden. Es sollen zur Bereitung chemischer, pharmaceutischer und technischer Präparate immer die besten Vorschriften gegeben, die chemischen Operationen auseinandergesetzt, und dabei sowohl die nöthigen Handgriffe als auch die zweckmäfsigsten Geräthe und Werkzeuge beschrieben, und letztere durch Abbildungen erläutert werden.

Aufser der reinen Chemie, liegt es in der Absicht, das Wörterbuch auch auf die mannichfaltigen Zweige der angewandten auszudehnen, in so weit, dass es, ohne gerade ein Lexikon der Technologie zu seyn, doch von jedem technischen Chemiker und Fabrikanten mit Nutzen zu Rathe gezogen werden kann in allen Fällen, wo der vortheilhafte Betrieb und die Vervollkommnung seines Geschäfts eine rationelle und gründliche Einsicht in die chemischen Operationen erheischt.

Aus ähnlichem Grunde wird die pharmaceutische Chemie eine ganz besondere Berücksichtigung erhalten, und die Physiologie in so weit berührt werden, als sie zum Verständniss der chemischen Vorgänge im Organismus nothwendig ist.

Da endlich ohne eine gewisse Kenntniss der Mineralogie, und besonders der Physik, nicht füglich eine erfolgreiche und rationelle Betreibung der Chemie möglich ist, so soll aus beiden Wissenschaften dasjenige ausgehoben werden, was von ihnen dem Chemiker vorzugsweise zu wissen nöthig ist.

Im Ganzen also werden die Herausgeber ihrem Werke denselben Umfang und denselben Gehalt zu geben trachten, welchen man auch schon früher vollständigen Wörterbüchern der Chemie verliehen hat, nur dass sie ihm eine dem gegenwärtigen Standpuncte der Wissenschaft angemessene Ausarbeitung verleihen, und es sich dabei zur Hauptaufgabe machen, durch einen klaren und bündigen Vortrag jedermann verständlich zu werden.

Der äufsere Umfang des Werks ist auf 4 bis 5 Bände von etwa 50 Bogen berechnet; zur schnelleren Verbreitung desselben wird es in Lieferungen von 10 Bogen ausgegeben werden. Die beiden ersten Lieferungen sind bereits versandt; aus ihnen wird man zugleich die Form und den Gehalt des Ganzen entnehmen können.

Um das Werk rascher zu fördern, als es den Herausgebern bei ihren anderweitigen Geschäften möglich seyn würde, haben dieselben sich mit einer Anzahl von Gelehrten anerkannten Rufs zur gemeinschaftlichen Ausarbeitung desselben verbunden. Die Herren Dr. Buff in Cassel, Prof. Erdmann in Leipzig, Prof Gay-Lussac in Paris, Prof. Graham in

Glasgow, Prof. Ch. Henry in Manchester, Prof. Kane in Dublin, Prof. G. Magnus in Berlin, Dr. Mohr in Coblenz, Dr. Moldenhauer in Darmstadt, Prof. Otto in Braunschweig, Prof. Pelouze in Paris, Prof. H. Rose in Berlin, Prof. Turner in London, Prof. F. Wöhler in Göttingen haben den Herausgebern ihre Mitwirkung zugesagt, und Herr Prof. Dr. Schweigger-Seidel in Halle wird von der dritten Lieferung an, die Redaction des Wörterbuchs mit übernehmen. Mit solcher Hülfe gedenken sie dasselbe ohne Uebereilung in wenigen Jahren zu Stande zu bringen.

Giefsen und Berlin, im September 1836.

Dr. *Justus Liebig.* Dr. *J. C. Poggendorff*

Dem Vorstehenden haben die Verleger nur die Bedingungen, unter denen das Werk erscheint, hinzuzufügen:

1) Diejenigen verehrlichen Käufer, welche ihre Bestellungen sofort und bis zum Schlusse dieses Jahres machen, erhalten jede erschienene und bis zur Beendigung des Werks erscheinende Lieferung von 10 Bogen, in der Räumlichkeit des Conversations-Lexikons, für den ersten Subscriptionspreis von 16 Ggr. oder 1 fl. 12 Xr. Rheinl.
2) Bei Bestellungen, die nach dem Schlusse dieses Jahres und bis zur Leipziger Ostermesse 1837 eingehen, tritt der zweite Subscriptionspreis von 20 Ggr. oder 1 fl. 30 Xr. Rheinl. für jede erschienene und später erscheinende Lieferung ein.
3) Die Bestimmung des nach Vollendung jeden Theiles eintretenden höheren Ladenpreises behalten wir uns vor.
4) Vorausbezahlung irgend einer Art wird nicht verlangt, dagegen bleibt es Bedingung, dass die Subscribenten den Betrag für jede Lieferung sofort bei Empfang derselben zahlen, und nur mit dem Schlusse eines Bandes zurücktreten dürfen.
5) Alle solide Buchhandlungen sind in den Stand gesetzt, Privatsammlern, auf 12 Exemplare ein 13tes gratis zu bewilligen.

Indem wir durch einen für Werke der Art ungewöhnlich billigen Preis, und durch die Einrichtung, dass die verehrlichen Subscribenten sich durch die bereits erschienenen Lieferungen vollständig von dem Plane und Gehalte des Ganzen unterrichten können, Alles gethan zu haben glauben, was zur Erleichterung des Ankaufs irgend geschehen konnte, empfehlen wir dieses wichtige Werk der Theilnahme des Publikums.

Braunschweig, d. 1. Oct. 1836. *Friedr. Vieweg & Sohn.*

Der grofse Beifall, welchen das Handwörterbuch der Chemie gefunden, hat die starke Auflage schon vor dem Schlusse des Jahres vergreifen lassen, und es haben bei weitem nicht alle Bestellungen befriedigt werden können. Indem wir daher die Erscheinung eines zweiten, jedoch durchaus unveränderten Abdrucks der beiden ersten Lieferungen anzeigen, verlängern wir aus eben diesem Grunde zugleich den ersten Subscriptionstermin bis zum Schlusse der Leipziger Ostermesse. Nach dem 1sten Mai d. J. tritt unwiderrufflich der zweite Subscriptionspreis von 20 Ggr. für jede Lieferung ein, der bis zur Beendigung des ersten Bandes bestehen bleibt.

Braunschweig, Januar 1837. *Friedr. Vieweg & Sohn.*

